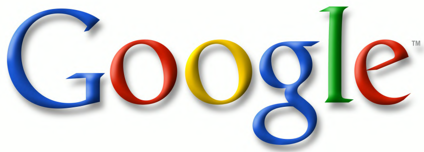



UC-NRLF
B 3 777 460

JUSTUS LIEBIG'S

ANNALEN

DER

CHEMIE.

HERAUSGEGEBEN

VON

H. KOPP, A. W. HOFMANN, A. KEKULÉ,
E. ERLENMEYER, J. VOLHARD.

BAND 223.

MIT DREI FIGURENTAFELN.



LEIPZIG UND HEIDELBERG.
C. F. WINTER'SCHE VERLAGSHANDLUNG.
1884.


STADTBIBLIOTHEK IN KOELN.
ausgeschieden
2931

Inhaltsanzeige des 223. Bandes.

Erstes Heft.

Zweites Heft.

Drittes Heft.

JUSTUS LIEBIG'S

ANNALEN DER CHEMIE.

223. Band.

Ueber den Krystallwassergehalt der Salze *);

von *Theodor Salzer.*

(Eingelaufen den 26. September 1883.)

Gleich einigen Elementen (Chlor und Brom) vermögen manche Säuren und Basen, besonders aber viele Salze bei der Abscheidung aus wässerigen Lösungen gewisse Mengen Wasser, sogenanntes Krystallwasser, zu binden.

Es ist bekannt, dafs die Anzahl der hierbei aufgenommenen Wassermolecule meistens in einfachem Verhältnifs steht zu der Anzahl der Säure-, Basis- oder Salzmolecule und unter gleichen Umständen immer die gleiche bleibt, dafs sie aber abhängig ist von der Temperatur und von dem Concentrationsgrad der Flüssigkeit.

Nach der älteren Anschauungsweise wurde dem Krystallwasser in den Säuren die Rolle einer schwachen Basis, dagegen in den Basen die Rolle einer schwachen Säure zugeschrieben; aber die Ursache des Wassergehalts der Salze erschien ebenso räthselhaft wie heut zu Tage, indem jetzt diejenigen Salze, welche Krystallwasser enthalten, den molecularen Verbindungen beigezählt werden.

*) Vorläufige Mittheilung hierüber diese Annalen 211, 13 und Pharmac. Zeitung Nr. 49 und 102 von 1881; Nr. 29 und 31 von 1882.

Der Krystallwassergehalt der Salze mufs von den bei der Krystallbildung thätigen Kräften ziemlich unabhängig sein, denn viele entwässerte Salze nehmen beim Liegen an der Luft das Wasser theilweise oder vollständig wieder auf; und andere Salze enthalten nachweisbar das Krystallwasser schon in der wässerigen Lösung gebunden (siehe hierüber A. Naumann's Thermochemie, II. Auflage, S. 377 und Gmelin-Kraut, VI. Aufl., S. 478 ff.). Lothar Meyer sagt also wohl mit Recht, „dafs in letzter Linie auch die Bindung des gewöhnlich als Krystallisationswasser bezeichneten Sauerstoffs und Wasserstoffs von der Natur der Atome abhängen mufs" (moderne Theorien der Chemie, IV. Aufl., S. 359).

In den Ber. d. deutsch. chem. Ges. **4**, 931 ist erwähnt, dafs Mendelejeff in einem Vortrag auf der Naturforscherversammlung zu Kiew versucht habe, den Krystallwassergehalt der Salze abzuleiten aus dem Wasser- oder Hydroxylgehalt der Säureorthohydrate und dem Wassergehalt der krystallisirten Basis; unter Orthosäure ist hier verstanden die Verbindung des Säure bildenden Atoms mit soviel Hydroxylen, als seiner höchsten Werthigkeit entspricht. In der That krystallisirt z. B. die Schwefelsäure mit 2 Mol. Wasser entsprechend der Gleichung $SO_4H_2 + 2H_2O = S(OH)_6$; ferner Natriumhydroxyd mit 3 Mol. Wasser und der Krystallwassergehalt des neutralen schwefelsauren Natriums wird aus der Gleichung :



$$S(OH)_6 + 2(NaHO + 3H_2O) = Na_2SO_4 + 10H_2O$$

richtig gefunden; aber der Wassergehalt des sauren schwefelsauren Natriums, sowie der meisten übrigen Salze kann auf ähnliche Weise nicht richtig berechnet werden. Diese mangelhafte Uebereinstimmung mit der Wirklichkeit wird die Ursache gewesen sein, weshalb Mendelejeff über jenen hingeworfenen Gedanken Weiteres nicht mehr veröffentlicht hat.

Die von mir (unabhängig von Mendelejeff) gelegentlich der Untersuchung der unterphosphorsauren Salze aufge-

fundenen und in dem Folgenden erörterten Beziehungen zwischen dem Krystallwassergehalt und der Zusammensetzung der Salze lassen sich vorerst aus der Valenzlehre nicht ableiten; aber die thatsächlichen Verhältnisse zeigen, dafs der Krystallwassergehalt der Salze bestimmten Regeln folgt und dafs die Bindung des Krystallwassers in inniger Beziehung zur Constitution der betreffenden Verbindungen steht.

Die zum Beweis der aufgestellten Regeln angeführten Beispiele sind den Handbüchern von Gmelin-Kraut und von Beilstein und den Jahresberichten für Chemie u. s. w. entnommen; von einer gleichmäfsigen Schreibweise der Formeln mufste deshalb leider Abstand genommen werden. Die Regeln sind nur für krystallisirte Salze gültig, weil amorphe Salze das Krystallwasser beim Trocknen ganz oder theilweise verlieren können; da jedoch im letzteren Fall der Wassergehalt wenigstens als *Minimalwerth* von Interesse ist, da ferner aus jenen Handbüchern öfters nicht ersehen werden kann, ob ein Salz krystallisirt oder amorph ist, habe ich sämmtliche vergleichbaren Salze zusammenzustellen gesucht. Da wo es von besonderem Interesse erschien, sind jene Salze, welche unter normalen Verhältnissen aus Wasser auskrystallisiren, mit (k) oder einem *, die amorphen Salze aber mit (a) bezeichnet. Für den vorliegenden Zweck genügt es, in den §§. 1 bis 5 nur die gröfste Zahl der durch ein Salz aufnehmbaren Wassermolecule anzugeben. Ein Unterschied zwischen Krystallwasser und sogenanntem Halhydratwasser ist in der vorliegenden Arbeit nirgends gemacht, nicht weil derselbe ohne Bedeutung erscheint, sondern weil eine consequente Berücksichtigung der einschlägigen Verhältnisse mir zur Zeit unmöglich ist. Spätere Arbeiten über einzelne Säuren oder Basen werden das hier Versäumte nachholen müssen. Die Formeln der organischen Säuren sind der Kürze halber mit $\overline{A}$ und dem durch Metall ersetzbaren Wasserstoff bezeichnet.

Um die Vergleichung zu erleichtern, sind häufig die Salzformeln mit den halben Atomen der zweiwerthigen Metalle (also mit ba, ca u. s. w.) geschrieben.

Für etwaige Zusätze oder Berichtigungen der Zahlenangaben wird der Verfasser sehr dankbar sein.

Es ist behandelt in:

§. 1. Regel I. *Wenn eine einbasische Säure mit einem Metall aufser dem neutralen Salze auch saure Salze bildet, so wird die Zahl der aufnehmbaren Krystallwassermolecule (bezogen auf* e i n *Molecul Säure) mit zunehmendem Säuregehalt geringer.*

Belege:

Fluorwasserstoffsäure

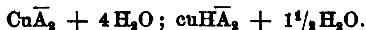


$KF + 2H_2O$; KHF_2.

Ameisensäure = $H\bar{A}$:



$Na\bar{A} + H_2O$; $NaH\bar{A}_2$ (?).



$Cu\bar{A}_2 + 4H_2O$; $cuH\bar{A}_2 + 1^1/_2 H_2O$.

Essigsäure = $H\bar{A}$:



$Na\bar{A} + 3H_2O$; $NaH\bar{A}_2 + H_2O$; $NaH_2\bar{A}_3$ *).



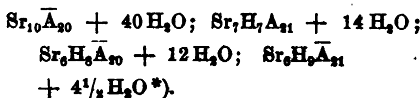
$Li\bar{A} + 2H_2O$; $LiH\bar{A}_2 + H_2O$.

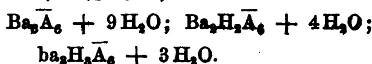


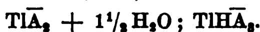
$Ca\bar{A}_2 + H_2O$; $CaH\bar{A}_3 + H_2O$.

---

*) Auch der Wassergehalt der von Villiers beschriebenen essigsauren Natriumsalze folgt der Regel.


$Sr_{10}\bar{A}_{20} + 40 H_2O$; $Sr_7H_7\bar{A}_{21} + 14 H_2O$;
$Sr_6H_8\bar{A}_{20} + 12 H_2O$; $Sr_6H_9\bar{A}_{21}$
$+ 4^1/_2 H_2O$ *).

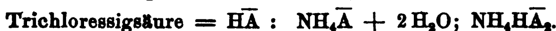

$Ba_3\bar{A}_6 + 9 H_2O$; $Ba_2H_2\bar{A}_6 + 4 H_2O$;
$ba_2H_2\bar{A}_6 + 3 H_2O$.


$Tl\bar{A}_2 + 1^1/_2 H_2O$; $TlH\bar{A}_2$.


$Fe\bar{A}_2 + 4 H_2O$; $FeH\bar{A}_2 + 2 H_2O$.


$Cu\bar{A}_2 + 5 H_2O$; $CuH\bar{A}_2 + H_2O$.


Monochloressigsäure = $H\bar{A}$: $K\bar{A} + 1^1/_2 H_2O$; $KH\bar{A}_2$.

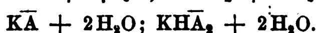

Trichloressigsäure = $H\bar{A}$: $NH_4\bar{A} + 2 H_2O$; $NH_4H\bar{A}_2$.

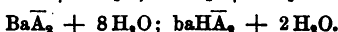

$K\bar{A} + ^1/_2 H_2O$; $KH\bar{A}_2$.


Benzoësäure = $H\bar{A}$: $K\bar{A} + 3 H_2O$; $KH\bar{A}_2$.


p-Nitrobenzoësäure = $H\bar{A}$: $Ba\bar{A}_2 + 5 H_2O$; $BaH\bar{A}_2$.


p-Nitrophenol **) = $H\bar{A}$: $Na\bar{A} + 4 H_2O$; $NaH\bar{A}_2 + 2 H_2O$.


$K\bar{A} + 2 H_2O$; $KH\bar{A}_2 + 2 H_2O$.


$Ba\bar{A}_2 + 8 H_2O$; $baH\bar{A}_2 + 2 H_2O$.


$Ag\bar{A} + H_2O$ $(+ 2 H_2O ?)$; $AgH\bar{A}_2 + H_2O$.


Kreosol **) = $H\bar{A}$: $K\bar{A} + 2 H_2O$; $KH\bar{A}_2 + H_2O$.


Hippursäure = $H\bar{A}$: $K\bar{A} + H_2O$; $KH\bar{A}_2 + H_2O$.

Einzige Ausnahme, deren Richtigkeit wohl bezweifelt werden darf :


Essigsäure = $H\bar{A}$: $NH_4\bar{A}$; $NH_4H\bar{A}_2$; $(NH_4)_2H_3\bar{A}_5 + H_2O$.

§. 2. Regel II. *Wenn durch Vereinigung einer Säure mit einem Metalloxyd aufser dem neutralen Salze auch ein oder mehrere basische Salze entstehen können, so binden letztere weniger Krystallwasser als das neutrale Salz;* werden die basischen Salze unter sich verglichen, so zeigt sich, dafs der Krystallwassergehalt meist mit zunehmendem Gehalt an Basis wächst.

---

*) Die Formeln sind hier, wie bei einigen anderen Beispielen, zur leichteren Vergleichung auf gleiche oder annähernd gleiche Säuremoleculzahl umgerechnet.

**) Es möge gestattet sein, hier wie im Folgenden krystallisirte Phenolate unter den eigentlichen Salzen aufzuführen.

Unter basischen Salzen sind hier die sogenannten basischen Salze der Oxysäuren nicht inbegriffen.

Da die amorphen basischen Salze häufig nur Gemenge von Neutralsalz mit Metallhydroxyd sind, werden hier nur die krystallisirten Salze als Belege aufgeführt (die neutralen Salze sind vorangestellt):

Bromsäure: $HgO, Br_2O_5 + 2H_2O$; $2HgO, Br_2O_5$.

Salpetersäure: $Bi_2O_3, 3N_2O_5 + 10H_2O$; $Bi_2O_3, N_2O_5 + 2H_2O$.
$CuO, N_2O_5 + 6H_2O$; $4CuO, N_2O_5 + 3H_2O$ (k?).
$3Hg_2O, 3N_2O_5 + 6H_2O$; $4Hg_2O, 3N_2O_5 + H_2O$; $5Hg_2O, 3N_2O_5 + 2H_2O$ ($6Hg_2O, 3N_2O_5 + 3H_2O$).
$HgO, N_2O_5 + 8H_2O$ *); $2HgO, N_2O_5 + 2(3?)H_2O$.
$ZnO, N_2O_5 + 6H_2O$; $4ZnO, N_2O_5 + 3H_2O$.

Schwefelsäure: $CdO, SO_3 + 2^2/_3 H_2O$; $2CdO, SO_3 + H_2O$.
$ZnO, SO_3 + 7H_2O$; $4ZnO, SO_3 + 2H_2O$ (soll unter Umständen auch mit $10H_2O$ krystallisiren können).

Ueberchlorsäure: $PbO, Cl_2O_7 + 3H_2O$; $2PbO, Cl_2O_7 + 2H_2O$.

Essigsäure: $Pb(C_2H_3O_2)_2 + 3H_2O$; $OH . Pb_2(C_2H_3O_2)_3$; $Pb(C_2H_3O_2)_2 . PbO + 2H_2O$; $Pb(C_2H_3O_2)_2 . PbO + H_2O$; $Pb(C_2H_3O_2)_2 . 5PbO + 3H_2O$ (das letzte Salz würde im Vergleich zu dem neutralen Salze auf gleiche Moleculzahl Essigsäure auch eine gleiche Moleculzahl Krystallwasser enthalten, es konnte aufser von Berzelius nicht wieder dargestellt werden).
$Cu(C_2H_3O_2)_2 + 5H_2O$; $Cu(C_2H_3O_2)(OH) + 2^1/_2 H_2O$; $2Cu(C_2H_3O_2)_2 . CuO + 6H_2O$ (bei gewöhnlicher Temperatur krystallisirt das neutrale Salz nur mit einem Molecul Wasser).

Malonsäure: $CuC_3H_2O_4 + 3H_2O$ (nach Erlenmeyer); $CuC_3H_2O_4 . CuO$ (k?).

α-Nitrobenzoldisulfonsäure: $PbC_6H_3(NO_2)(SO_3)_2 + 4H_2O$; $PbC_6H_3(NO_2)(SO_3)_2 . PbO + 2^1/_2 H_2O$.

Oxalsäure: $Bi_2(C_2O_4)_3 + 7^1/_2 H_2O$; $Bi(OH)C_2O_4 + {}^1/_4 H_2O$.

---

*) $HgO . N_2O_5$ nimmt bei gewöhnlicher Temperatur nur $^1/_2$ Mol., bei -15^0 C. aber 8 Mol. Wasser auf.

Aufserdem dürfte hier anzuführen sein:

Schwefelsäure: $Al_2O_3 . K_2O . 4SO_3 + 24H_2O$ und $Al_2O_3 . K_2O . 2SO_3 + 3H_2O$.

Ausnahmen:

Salpetrige Säure: $PbO, N_2O_3 + H_2O$; $2PbO, N_2O_3 + H_2O$; $4PbO, N_2O_3 + H_2O$.

Salpetersäure: PbO, N_2O_5; $2PbO, N_2O_5 + H_2O$ (?) (nach Berzelius und Chevreul ist auch dieses Salz wasserfrei).

Als Ausnahmen wären ferner die sämmtlichen Verbindungen von 9 Mol. seleniger Säuren mit 4 Mol. der Basen M_2O_3 zu verzeichnen, wenn die Verbindungen von 3 Mol. seleniger Säure mit 1 Mol. der Basen M_2O_3 als neutrale Salze betrachtet werden.

Die hier aufgestellte Regel kann nur durch verhältnifsmäfsig wenige Beispiele bewiesen werden, hat aber gewifs ihre Berechtigung besonders im Gegensatz zu Regel III; aufserdem wird sie noch schärfer hervortreten, wenn man überall zwischen Krystallwasser und Halhydratwasser unterscheidet und soweit möglich die basischen Salze als Metallhydroxyde betrachtet, in welchem ein Theil des Hydroxyls durch Säureradical ersetzt ist, z. B. nach den Formeln $Bi(NO_3)_3 + 5H_2O$ und $(OH)_2BiNO_3$. Die Ausnahme bei den Bleinitriten (und -nitraten?) wird dann wegfallen: $Pb(NO_2)_2 + H_2O$; $OH{-}Pb{-}NO_2$; $(OH).Pb.O.Pb.NO_2$.

§. 3. Regel III. *Wenn eine mehrbasische anorganische Säure mit einem Metall mehrere normale Salze bildet, so wächst die Zahl der aufnehmbaren Krystallwassermolecule in dem Mafse, als der Hydroxylwasserstoff durch Metall ersetzt wird.*

a) *Zweibasische Säuren.*

Zahl der Wassermolecule in den Salzen von

Metallen und	Kohlensäure	Schwefelsäure	Schwefelwasserstoff	Schwefliger Säure	Seleniger Säure	Tellursäure
K_2	$1^1/_2$ [2]	0	5	2	1 [1]	5
KH	0	0	$^1/_2$	0	0	$1^1/_2$
Na_2	10 [3]	10	9	7	5	2
NaH	0	1 [1]	2	4	1 [1]	$1^1/_2$
$(NH_4)_2$	1	0	0	1	1	—
$(NH_4)H$	0	0	0	0	0	—
Li_2	0	1	—	—	1	—
LiH	—	0 [1]	—	—	0	—
Mg	—	7	—	—	7	—
mgH	—	0	—	—	$1^1/_2$ [1]	—
Ca	—	2	—	—	2	—
caH	—	0 [1]	—	—	$^1/_2$ [1]	—
Ba	—	0	6	—	—	3
baH	—	1 (?) [4]	0	—	—	1
Zn	—	7	—	—	2	—
znH	—	4	—	—	[1]	—
Mn	—	7	—	—	2	—
mnH	—	1	—	—	0	—
Ni	—	7	—	—	2	—
niH	—	—	—	—	1	—
Cu	—	5	—	—	2	—
cuH	—	—	—	—	1	—

Vierzig (meist von Nilson) dargestellte Verbindungen der selenigen Säure mit Al_2O_3, Fe_2O_3, Cr_2O_3, Be_2O_3, In_2O_3, Ce_2O_3, La_2O_3, Di_2O_3, Y_2O_3, Er_2O_3 und Th_2O_3 enthalten auf je 1 Mol. Säure um so mehr Krystallwasser, je mehr sie mit

---

[1]) Aufserdem noch wasserärmere resp. wasserfreie übersaure Salze bekannt.

[2]) Aufserdem $K_4H_2(CO_3)_3 + 3\,H_2O$.

[3]) Aufserdem $Na_4H_2(CO_3)_3 + 3\,H_2O$.

[4]) Saures schwefelsaures Baryum und Strontium werden theils wasserfrei, theils mit 1 Mol. Krystallwasser angegeben; sie lassen sich weder abwaschen noch umkrystallisiren; zudem können die betreffenden Neutralsalze künstlich nur amorph erhalten werden.

Basis gesättigt sind, ausgenommen: $3 La_2O_3 + 8 SeO_2 + 14 H_2O$ (amorph) und $La_2O_3 + 3 SeO_3 + 40 H_2O$ (krystallinisch), aber acht jener Salze, welche auf 3 Mol. Basis 8 Mol. Säure enthalten, müfsten gleich dem erst angeführten Lanthansalze der Regel II folgen, weil angenommen wird, dafs je 1 Mol. M_2O_3 3 Mol. seleniger Säure zur Bildung neutraler Salze bedarf.

Phosphorige Säure habe ich nicht in das Verzeichnifs aufgenommen, weil die Angaben über den Wassergehalt ihrer Salze sehr widersprechend sind.

b) *Dreibasische Säuren.*

Zahl der Wassermolecule in den Salzen von

Metallen	Arsensäure	Phosphorsäure
K_3	—	0
K_2H	—	0
KH_2	—	0
Na_3	12*	12*
Na_2H	12*	12*
NaH_2	1*	1*
$(NH_4)_3$	3*	5*
$(NH_4)_2H$	0	0
NH_4H_2	0	0
Li_3	—	1/2
LiH_2	—	0*
mg_3	—	11*
MgH	—	7*
ca_3	2	x (a)
CaH	1	2*
caH_2	1/2	1/2*
ba_2H	— (a)	— (a)
BaH	1 1/2	—
baH_2	0	0*

Metallen	Arsensäure	Phosphorsäure
zn_3	1 1/2	3
ZnH	1	1
znH_2	—	1
fe_3	— [1])	4
FeH	—	1
co_3	—	4
CoH	—	2 1/2
mn_3	—	3 1/2 [2])
MnH	—	3*
mnH_2	—	1*
cu_3	2 1/2	—
CuH	1	—

[1]) $Fe^{III}AsO_4 + 4 H_2O$; $Fe_{2/3}H AsO_4 + 1^1/_2 H_2O$.

[2]) Erlenmeyer's Salz $mn_5H (PO_4)_3 + 2 H_2O$ müfste, um der Regel zu folgen, mehr Wasser enthalten; man mufs aber berücksichtigen, dafs es aus kochender Lösung auskrystallisirt.

c) *Vierbasische Säuren.*

Zahl der Wassermolecule:

Metalle	Pyrophosphorsäure	Unterphosphorsäure
K_4	3*	8*
K_3H	—	3*
K_2H_2	0*	3*
KH_3	—	0* [1]
Na_4	10*	10*
Na_3H	—	9*
Na_2H_2	6*	6*
NaH_3	—	2*

[1]) Aufserdem $(P_2O_6)_2K_3H_5 + 2\,H_2O$.

Metalle	Pyrophosphorsäure	Unterphosphorsäure
Ba_2	—	— (a)
BaH_2	—	2*
Ca_2	4	—
CaH_2	2*	—
Mn_2	3 (a) [2])	—
MnH_2	4	—

[2]) Bei 100° getrocknet.

Wie aus diesen Verzeichnissen zu ersehen krystallisiren aufser den Kaliumsalzen überhaupt nur sehr wenige neutrale Salze von mehrbasischen anorganischen Säuren ohne Wasser; der Wassergehalt von über 150 Salzen folgt der aufgestellten Regel und wenn wir von den wenigen Fällen absehen, in welchen die neutralen Salze wahrscheinlich nur deshalb wasserfrei erscheinen, weil sie amorph sind, bleiben nur drei Ausnahmen: Dinatriumphosphat, Dinatriumarseniat und Dikaliumsubphosphat; dieselben können, wenn auch nicht mehr, so doch ebensoviel Krystallwasser binden, als die zugehörigen nächst metallreicheren Salze, verwittern dann sehr leicht und krystallisiren auch in einer wasserärmeren Form [$Na_2HAsO_4 + 7H_2O$; $Na_2H.PO_4 + 7H_2O$; $K_2H_2P_2O_6 + 2H_2O$]. Die Untersuchungen über die unterphosphorsauren Alkalisalze sind noch nicht als abgeschlossen zu betrachten; für Dinatriumarseniat gilt dasselbe, wie für Dinatriumphosphat, so dafs also nur dessen Besprechung nothwendig erscheint. Bekanntlich sind zwei Wasserstoffatome der Orthophosphorsäure viel leichter durch Alkalimetall ersetzbar, als das dritte Wasserstoffatom, während bei der Substitution durch Erdalkalimetalle dieser Unterschied nicht mehr hervortritt, und es liegt deshalb die Frage nahe,

ob das Trinatriumphosphat in seinem Krystallwassergehalt weder der Regel II, noch der Regel III folgt, weil es gewissermafsen einen Uebergang von den neutralen zu den basischen Salzen bildet. Diese Frage kann, im Hinblick auf die bei den organischen Oxysäuren zu erwähnenden Verhältnisse, nicht unbedingt bejaht werden.

Aus den mitgetheilten Tabellen dürfte bis jetzt nur noch Folgendes zu ersehen sein : Die Anzahl der mit je einem Metallatome aus dem Neutralsalze austretenden Wassermolecule ist nicht constant, sie scheint bedingt durch die Natur der Säure wie des Metalls, und dadurch, dafs die Wassermoleculzahl meist in einfachem Verhältnifs zu der Zahl der in dem Salze enthaltenen Metallatome steht (z. B. $Na_3HP_2O_8 + 9H_2O$ anstatt $+ 8H_2O$, wie nach dem Wassergehalt der anderen Salze $Na_4P_2O_6 + 10H_2O$ und $Na_2H_2P_2O_6 + 6H_2O$ erwartet werden könnte). Jene Zahl ist (auch mit Berücksichtigung der Salze mit organischen Säuren) für Li, Ag, ca, sr, fe, mn, co, cu und pb nie, für K, ba und zn nur ausnahmsweise, jedoch für Na und mg häufig gröfser als 3 Mol., indem sie für die beiden letzten Metalle bis zu 12 steigen kann; sie erscheint bis jetzt unabhängig von der Stärke und dem Moleculargewicht der Säure, wie auch unabhängig von dem Atomgewicht des Metalls und von dessen Stellung in der elektrischen Reihe.

Soweit die vorhandenen Angaben einen Vergleich zulassen, enthalten die neutralen Verbindungen der Alkaloïde mit anorganischen wie mit organischen Säuren mehr Krystallwasser, als die entsprechenden sauren Salze, mit Ausnahme des rechtsweinsauren Cinchonins und der Sulfate von Cinchonin und Conchinin.

Regel I oder III lassen sich entsprechend modificirt auf die borsauren, chromsauren und jodsauren Salze ausdehnen; ich führe als Beispiel nur die Chromate an :


$Na_2O . CrO_3 + 10 H_2O$; $Na_2O . 2 CrO_3 + 2 H_2O$.


$Li_2O . CrO_3 + 2 H_2O$; $Li_2O . 2 CrO_3 + 2 H_2O$.


$BaO . CrO_3$ (amorph); $BaO . 2 CrO_3 + 2 H_2O$.


$CaO . CrO_3 + 2 H_2O$; $CaO . 2 CrO_3 + 3 H_2O$.

Der Krystallwassergehalt der molybdänsauren, überjodsauren *), vanadinsauren und wolframsauren Salze folgt jedoch den aufgestellten Regeln nicht. Es würde aber zu weit führen, auf die betreffenden Einzelnheiten einzugehen; darum sei nur bemerkt, dafs den Regeln selbst dann nicht genügt wird, wenn man nur die Salze der Tetramolybdänsäure oder der Octomolybdänsäure unter einander vergleicht. Es dürfte zu erwarten sein, dafs zukünftige Arbeiten über diese Salze die Verhältnisse klären.

§. 4. Regel IV. *Wenn eine mehrbasische organische Säure mit einem Metall mehrere normale Salze bildet, so wächst die Zahl der durch diese Salze aufnehmbaren Krystallwassermolecule in dem Mafse, als der Carboxyl- oder Sulfoxylwasserstoff durch Metall ersetzt wird.*

Ueber den Krystallwassergehalt der Salze jener Säuren, welche aufser Carboxyl- oder Sulfoxylgruppen auch eine oder mehrere Hydroxylgruppen enthalten, kann für den Fall, dafs solcher Hydroxylwasserstoff durch Metall ersetzt wird, eine Regel zur Zeit nicht aufgestellt werden.

Es ist sehr schwierig den Krystallwassergehalt der sämmtlichen Salze der organischen Säuren in übersichtlichen Tabellen zusammenzustellen; gegenüber den Hunderten von Salzen, welche der Regel folgen, ist die Zahl der Ausnahmen verschwindend klein. Ich beschränke mich daher darauf, die zur Zeit als Ausnahmen erscheinenden Angaben hervorzuheben, mache jedoch wiederholt darauf aufmerksam, dafs die aufge-

*) Die dimesohyperjodsauren Salze scheinen sogar durchschnittlich (1 Mol.?) mehr Krystallwasser zu binden als die zugehörigen, verhältnifsmäfsig metallreicheren Salze der Mesohyperjodsäure.

stellte Regel nur für krystallisirte Salze gültig ist, und dafs ein Urtheil über deren Anwendbarkeit häufig nur aus den Originalabhandlungen über die betreffenden Säuren zu gewinnen ist; diese Abhandlungen sind mir leider nur theilweise zugänglich gewesen.

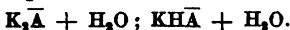
a) *Säuren, welche Hydroxyle nur in Carboxyl- oder Sulfoxylgruppen enthalten.*

1) *Bernsteinsäure.* — Das saure Kaliumsalz krystallisirt wasserfrei und gleich dem neutralen Salze mit 2 Mol. Wasser.

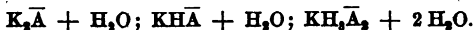
2) *Imidodimethylessigdimethylpropionsäure.* — Heintz konnte saure Alkalisalze dieser Säure nicht darstellen. Für die beiden Zinksalze giebt er die Formeln $Zn\overline{A} + H_2O$; $zn H\overline{A} + 3 H_2O$; hiernach dürfte die Säure als einbasisch und das letzte Salz als neutrales Salz zu betrachten sein (über die daraus zu ziehenden Schlufsfolgerungen in Betreff der Constitution des Triacetonamins siehe diese Annalen **198**, 42).

3) *Itaconsäure.* — Neutrales wie saures Calciumsalz enthalten 1 Mol. H_2O.

4) *Nitrophtalsäure*


$K_2\overline{A} + H_2O$; $KH\overline{A} + H_2O$.

5) *Oxalsäure*


$K_2\overline{A} + H_2O$; $KH\overline{A} + H_2O$; $KH_3\overline{A}_2 + 2 H_2O$.


$Na_2\overline{A}$; $NaH\overline{A} + H_2O$.


$Li_2\overline{A}$; $LiH\overline{A} + H_2O$.


$Rb_2\overline{A} + H_2O$; $RbH\overline{A}$; $RbH_3\overline{A} + 2 H_2O$.


$Ba\overline{A} + H_2O$ (amorph); $baH\overline{A} + H_2O$.

Das wasserhaltige, leicht verwitternde saure oxalsaure Kalium (rhombisch) ist schwierig rein zu erlangen; es scheint vorzugsweise zu entstehen, wenn die Lösung einen Ueberschufs von freier Säure enthält; aus richtig zusammengesetzten Flüssigkeiten krystallisirt selbst bei gewöhnlicher Tem-

peratur hauptsächlich wasserfreies saures oxalsaures Kalium aus. Dieses Salz hat schon Marignac *) als monoklin beschrieben; da aber bald darauf Rammelsberg **) ein rhombisches Salz von der unwahrscheinlichen Formel $KHC_2O_4 + {}^1/_4 H_2O$ beschrieb und daraufhin auch Marignac sich dessen Auffassung der Krystallform angeschlossen zu haben scheint, hat sich die letzte Formel behauptet; es dürfte als sicher anzunehmen sein, dafs Rammelsberg's Salz nicht sorgfältig genug getrocknet oder mit wasserhaltigem saurem oder übersaurem Salz verunreinigt war ***). Auch Städeler hat gelegentlich einer Arbeit über Nitroprusside erwähnt, dafs ein wasserfreies saures oxalsaures Kalium existirt, was aber natürlich von Beilstein und Anderen leicht übersehen werden konnte.

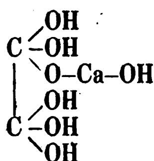
Während das saure oxalsaure Natrium mit 1 Mol. H_2O krystallisirt, ist das neutrale Natriumoxalat wasserfrei; es erscheint unter dem Mikroskop deutlich krystallinisch (sechsseitige Säulen), kann aber selbst dann nicht in mefsbaren Krystallen erhalten werden, wenn man Sorge trägt, dafs es ganz allmählich abgeschieden wird (wie ich es z. B. versucht habe durch Vermischung geeignet verdünnter Lösungen von Chlornatrium und neutralem oxalsaurem Kalium). Sollte nicht hiermit die Unfähigkeit, Krystallwasser zu binden, zusammenhängen? Die Oxalsäure krystallisirt als Orthosäure $C_2(OH)_6$ und deshalb werden auch die meisten oxalsauren Salze (wie von Co, Fe, Mg, Mn, Ni, Zn) 2 Mol. Wasser enthalten, während dem aus salzsaurer Lösung sich abscheidenden Calciumsalze $Ca\bar{A} + 3H_2O$ die Constitution :

---

*) Jahresber. für Chemie u. s. w. f. 1855, 462.

**) Daselbst 1854, 388.

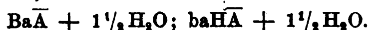
***) Diese Annalen 151, 13.



zukommen dürfte.

Bekanntlich sind starke Hydroxylanhäufungen in organischen Verbindungen um so beständiger, je elektronegativer die Radicale sind, z. B. Trichloräthylidendihydroxyd (Chloralhydrat) gegenüber Aethylidendihydroxyd. Die Orthooxalsäure wird also wahrscheinlich in Berührung mit stark elektropositiven Metallen, wie Na, K, Li, Rb, Ba und Ca, in die Säure $C(OH)_3.COOH$ resp. $COOH.COOH$ übergehen.

6) *m-Sulfozimmtsäure*



$Ba\bar{A} + 1^1/_2 H_2O$; $baH\bar{A} + 1^1/_2 H_2O$.

p-Sulfozimmtsäure



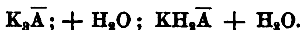
$Ba\bar{A} + H_2O$; $baH\bar{A} + 1^1/_2 H_2O$.

7) *(a-)Isophtalsulfonsäure*



$K_3\bar{A}$; $KH_2\bar{A} + 2H_2O$;

8) *Terephtalsulfonsäure*



$K_3\bar{A}$; $+ H_2O$; $KH_2\bar{A} + H_2O$.

Die neutralen Salze von beiden scheinen nicht krystallisirt.

9) *Anilindisulfonsäuren.* — Die Salze der β-Säure Heinzelmann's *) oder der o-p-Säure Zander's **) zeigen einige Unregelmäfsigkeiten, welche durch die unsymmetrische Lage der Amidgruppe gegenüber den beiden Sulfoxylen bedingt sein könnten.

b) *Oxysäuren.*

α) Neutrale und saure Salze. — Der Wassergehalt der Salze dieser Säuren wächst mit der Anzahl der Metallatome,

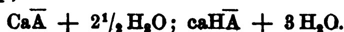
*) Diese Annalen **188**, 170.

) Daselbst **198, 1.

wenn diese nur an die Stelle von Carboxyl- oder Sulfoxylwasserstoff treten.

Als Ausnahmen dieser auf die neutralen und sauren Salze der Oxysäuren beschränkten Regel sind zu erwähnen:

1) *Aepfelsäure* $= H_2\overline{A}$:


$Ca\overline{A} + 2^1/_2 H_2O$; $caH\overline{A} + 3 H_2O$.

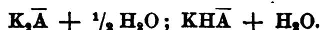
Das saure Salz kann nur aus salpetersaurer Lösung krystallisirt erhalten werden.

2) *Citronensäure* $= H_3\overline{A}$:


$Na_3\overline{A} + 5^1/_2 H_2O$; $Na_2H\overline{A} + H_2O$; $NaH_2\overline{A} + H_2O$.


$K_3\overline{A} + H_2O$; $K_2H\overline{A}$; $KH_2\overline{A} + 2 H_2O$.

3) *Schleimsäure* $= H_2\overline{A}$:


$K_2\overline{A} + {}^1/_2 H_2O$; $KH\overline{A} + H_2O$.


$(NH_4)_2\overline{A}$; $NH_4H\overline{A} + H_2O$.

4) *Traubensäure* $= H_2\overline{A}$:


$Na_2\overline{A}$; $NaH\overline{A} + H_2O$.

Beide letzteren Salze sollen krystallisirt sein und würden deshalb durch ihren Krystallwassergehalt eine bemerkenswerthe Ausnahme bilden.

β) Neutrale und basische Salze. — Zur leichteren Vergleichung ist in der folgenden Tabelle der Wassergehalt der basischen und neutralen Salze der sogenannten zweiatomigen einbasischen Säuren zusammengestellt.

Zweiatomige einbasische Säuren	Wassergehalt der Salze K_2	KH	Na_2	NaH	Ba	baH	Ca	caH
Glycolsäure = $CH_2OHCOOH$ [1])	—	—	2*	1*	—	—	—	—
p-Oxybenzoësäure = $C_6H_4(OH)(COOH)$ 1 4	—	—	—	—	0 (a)	2*	—	—
Jod-p-oxybenzoësäure = $C_6H_3J(OH)COOH)$ 1 4	—	—	5*	6*	—	—	—	—
Dijod-p-oxybenzoësäure = $C_6H_2J_2(OH)(COOH)$ 1 4	—	—	6*	7*	—	—	—	—
Jodnitro-p-oxybenzoësäure = $C_6H_2J(NO_2)(OH)(COOH)$? ? 1 4	—	—	—	—	2*	2*	—	—
Dinitro-p-oxybenzoësäure = $C_6H_2(COOH)(NO_2)(OH)(NO_2)$ 4 2 1 6	2*	0*	—	—	3 1/2*	2 1/2*	—	—
Salicylsäure = $C_6H_4(OH)(COOH)$ [2]) 1 2	—	—	—	—	2*	1/2*	1	1*
Dijodsalicylsäure = $C_6H_2J_2(OH)(COOH)$ 1 2	—	—	—	—	1/2*	1 1/2*	—	—
Nitrosalicylsäure = $C_6H_3(NO_2)(OH)(COOH)$ 4 1 6	—	—	—	—	2*	2*	—	—
Nitrosalicylsäure = $C_6H_3(NO_2)(OH)(COOH)$ 2 1 6	—	—	—	—	1 1/2*	0*	—	—
Dinitrosalicylsäure = $CH_2(NO_2)(NO_2)(OH)(COOH)$ 2 4 1 6	1*	0*	—	—	3*	0	—	—
Jodnitrosalicylsäure = $CH_2J(NO_2)(OH)(COOH)$ 1 6	3*	2*	—	—	—	—	—	—
m-Phenolsulfonsäure = $C_6H_4(OH)(SO_3H)$ 1 3	1	1	—	—	—	—	—	—
p-Phenolsulfonsäure = $C_6H_4(OH)(SO_3H)$ 1 4	—	—	—	—	2	1 1/2*	—	—
α-Chlorphenolsulfonsäure = $C_6H_3Cl(OH)(SO_3H)$ 4 1	—	—	—	—	2*	0*	—	—
γ-Chlorphenolsulfonsäure = $C_6H_3Cl(OH)(SO_3H)$ 2 1	3 1/2*	1/2*	3	1	—	—	3 1/2	1/2*

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **16**, 1870.

[2]) Außerdem $Pb\bar{A}$*, $pbH\bar{A} + 1/2\,H_2O$*, $Cu\bar{A} + H_2O$; $cuH\bar{A} + 2\,H_2O$*.

Zweiatomige einbasische Säuren	Wassergehalt der Salze							
	K_2	KH	Na_2	NaH	Ba	baH	Ca	caH
Dibromphenolsulfonsäure $= C_6H_2\underset{2}{Br}\underset{6}{Br}\underset{1}{(OH)}\underset{4}{(SO_3H)}$	—	—	—	—	4*	1	—	—
Nitrophenolsulfonsäure $= C_6H_3\underset{4}{(NO_2)}\underset{1}{(OH)}\underset{2}{(SO_3H)}$	1*	0*	2*	2*	2*	$^1/_2$	$2^1/_2$*	$1^1/_2$*
Nitrophenolsulfonsäure $= C_6H_3\underset{2}{(NO_2)}\underset{1}{(OH)}\underset{4}{(SO_3H)}$	1* (?)	0*	3	3	2*	$^1/_2$	—	—
Dinitrophenolsulfonsäure $= C_6H_2(NO_2)_2\underset{1}{(OH)}\underset{4}{(SO_3H)}$	2*	$^1/_2$*	—	—	—	—	—	—
Chlornitrophenolsulfonsäure $= C_6H_2\underset{2}{Cl}\underset{6}{(NO_2)}\underset{1}{(OH)}\underset{4}{(SO_3H)}$	0	$^1/_2$*	—	—	—	—	—	—
Kresolsulfonsäuren $= C_6H_3(CH_3)(OH)(SO_3H)$								
1) aus o-Kresol	—	—	—	—	2	$^1/_2$	—	—
2) aus m-Kresol	—	—	—	—	2*	$^1/_2$	—	—
3) aus p-Kresol	—	—	—	—	2	0*	—	—
Nitrokresolsulfonsäure $= C_6H_2(CH_3)(NO_2)(OH)(SO_3H)$	—	—	—	—	$3^1/_4$*	$2^1/_2$*	—	—
Nitrosonaphtolsulfonsäure $= C_{10}H_5(NO)(OH)(SO_3H)$	—	—	—	—	2	$^1/_2$	—	—

Von den übrigen hierhergehörigen Säuren ist nur zu erwähnen, dafs die bekannten basischen Salze der Phenoldisulfonsäure, der Phenoltrisulfonsäure und der Oxybenzoëtrisulfonsäure weniger Krystallwasser enthalten als die zugehörigen neutralen Salze, während dies bei dem basischen Kaliumsalz der p-Oxybenzoësulfonsäure und dem Baryumsalz der Resorcindisulfonsäure nicht der Fall sein soll.

Berücksichtigt man die Thatsache, dafs sehr viele der in der Tabelle aufgeführten Säuren durch den Eintritt von elektronegativen Atomen oder Atomgruppen in ihr Radical den ächten zweibasischen Säuren mehr oder weniger ähnlich geworden sind, so erscheint die Zahl der Fälle, in welchen Dimetallsalze weniger Krystallwasser enthalten als die zugehörigen Monometallsalze verhältnifsmäfsig nicht unbedeutend;

ich habe deshalb geglaubt, die Regel IV nicht auf diese Säuren ausdehnen zu dürfen. Zu den Formeln der salicylsauren Salze sei erwähnt, dafs nur die beiden Baryumsalze unter gewöhnlichen Bedingungen krystallisirt erhalten werden können (den Wassergehalt derselben kann ich auf Grund eigener Bestimmungen bestätigen); die übrigen salicylsauren Dimetallsalze sind amorph oder werden bei Kochhitze krystallinisch abgeschieden. Sieht man ab von der Constitution dieser Säuren, so wird der Begriff ihrer sogenannten basischen Salze sehr schwer definirbar; weder das Verhalten gegen Farbstoffreagentien noch gegen kohlensaure oder ätzende Alkalien kann ein entscheidendes Kriterium abgeben; denn diese Erscheinungen sind doch allzuviel von gewissen Löslichkeitsverhältnissen abhängig, so kann z. B. das leicht lösliche neutrale unterphosphorsaure Kalium aus dem sauren Salz nur mittelst Kalihydrat, das schwieriger lösliche neutrale unterphosphorsaure Natrium aber schon in der Kälte mittelst kohlensauren Natrons erhalten werden. Gegen Lackmus sich neutral verhaltende Auflösungen von oxalsaurem, phosphorsaurem und selbst von schwefelsaurem Alkali bräunen Curcumapapier, wenn dies Papier mehr oder weniger kohlensauren Kalk oder Magnesia enthält, indem durch gegenseitige Umsetzung kohlensaures Alkali entsteht *). Sicherere Anhaltspunkte könnten vielleicht durch vergleichende Bestimmungen der bei Sättigung mit dem ersten resp. zweiten und dritten Molecul Basis freiwerdenden Wärme gewonnen werden. (Orthophosphorsäure entwickelt mit dem ersten, zweiten und dritten Molecul NaHO nach vorliegenden Bestimmungen 14800, 12300 und 6900

*) Hieraus ergiebt sich die Nothwendigkeit, zur Darstellung von Curcumapapier möglichst kalkfreies Papier zu verwenden, worauf ich a. a. O. hingewiesen; bei Lackmuspapier wäre dies selbstverständlich zwecklos.

Wärmeeinheiten; dagegen Citronensäure 12400, 12600 und 12800 Wärmeeinheiten.) Weitere Bestimmungen des Wassergehalts von krystallisirten Mono- und Dimetallsalzen der Oxybenzoësäuren und ihrer Substitutionsproducte würden dann erhöhtes Interesse gewinnen.

§. 5. Erwägt man die nun erkannten Regelmäfsigkeiten in Verbindung mit den längst bekannten Thatsachen, dafs zahlreiche ähnlich constituirte Salze wie Vitriole und Alaune gleiche, isomere Salze aber häufig verschiedene Wassermengen binden können, so wird man zur Ueberzeugung gelangen, dafs der Krystallwassergehalt der Salze nicht nur durch die Natur der Bestandtheile, sondern auch durch die Constitution der Verbindungen bedingt wird. Es schien mir, dafs besonders die Art der Vertheilung der elektronegativen und elektropositiven Atome oder Atomgruppen innerhalb des Salzmoleculs von Bedeutung sei. Wenn dieser Anschauung ein richtiger Gedanke zu Grunde liegt, so mufste, unter der Voraussetzung, dafs die herrschenden Ansichten über die Constitution des Benzols und seiner Derivate zutreffend sind, der Krystallwassergehalt der Salze gewisser Orthosäuren immer in demselben Sinne verschieden sein von dem Wassergehalt der isomeren Salze der Meta- und Parasäuren; es mufste zunächst dieser Unterschied besonders hervortreten bei dem Wassergehalt der Salze der verschiedenen Nitrophenole. Diese Vermuthung hat sich denn auch bestätigt, aber die in §. 6 zu erwähnenden Beziehungen zwischen Constitution und Krystallwassergehalt zeigen, dafs die innere Ursache der gefundenen Regelmäfsigkeiten damit nicht oder wenigstens nicht erschöpfend erkannt ist. Soweit sich die Verhältnisse bei den aromatischen Verbindungen bis jetzt überblicken lassen, kann wohl die folgende Regel aufgestellt werden, obgleich deren Gültigkeit für einige Gruppen nur durch sehr wenige,

für die Dioxybenzole und Benzoldisulfonsäuren zur Zeit durch gar keine Thatsachen bewiesen werden kann.

Regel V. *Die krystallisirten Salze der Benzolderivate, in welchen zwei negative Gruppen wie Hydroxyl, Carboxyl, Sulfoxyl oder Nitroyl in der Orthobeziehung zu einander stehen, binden nicht so viel Krystallwasser als die isomeren Salze der Parasäuren.*

Der Wassergehalt der Salze der entsprechenden Metasäuren liegt häufig zwischen diesen beiden Extremen; doch ist die Zahl der Ausnahmen verhältnifsmäfsig zu grofs, als dafs eine Regel darüber aufgestellt werden könnte *).

Säuren	Metall	Reihe		
		o-	m-	p-
1) Nitrobenzoësäuren				
= $C_6H_4(NO_2)(COOH)$	K	—	1*	2*
	ba	1 1/2*	2*	2 1/2*
	ca	1*	1	4*
	pb	1/2*	0	0
2) Nitrobenzolsulfonsäuren				
= $C_6H_4(NO_2)(SO_3H)$	ca	1/2*	1/2*	1 1/2*
	pb	1 1/2*	1	1
3) Nitrophenole				
= $C_6H_4NO_2(OH)$	K	1*(1/2)	2*	2
	Na	0*	—	4*
	ba	0*	1*	4*
	ca	1/2(2)	—	2 (4)
	sr	1 1/2	—	3 1/2
	pb	—	0	1
	Ag	0	—	1 (2)
4) Oxybenzoësäuren				
= $C_6H_4(OH)(COOH)$	K	1/2	—	3
	Na	0	—	5*
	NH_4	1/2 (?)	0	1
	ba	1/2*	0 (?)	1*(1/2)
	Ba	2*	—	0
	ca	1*	1 1/2	2*
	pb	1/2*	—	1*
	zn	1 1/2*	—	4*
	cu	2*	1/2*	3*
	Ag	0*	—	2 1/2*

*) Bei Aufstellung dieser Tabelle sind in Betreff der Constitution nur die Angaben in Beilstein's Handbuch benutzt.

Säuren	Metall	Reihe		
		o-	m-	p-
5) Phenolsulfonsäuren $= C_6H_4(OH)(SO_3H)$				
	K	2* (0)	1 (2½)	0*
	Na	1½	1	2*
	ba	1	¼*	1½*
	pb	½	1½*	1*
	cu	—	3*	5*
6) Phtalsäuren $= C_6H_4(COOH)_2$				
	Ba	0 [1]	3*	4*
	Ca	1*	2½	3*
	Ag_2	0*	0	0
7) Sulfobenzoësäuren $= C_6H_4(SO_3H)COOH$				
	K	0*	2½	—
	Na	—	2 (5)	2½*
	ba	1 (+¼?)	1½*	1½*
	Ba	—	3	2*
Anhang:				
8) Benzoldisulfonsäure $= C_6H_4(SO_3H)_2$				
	K_2	—	1 (1½)	1
	Ca	—	1½	1
	Ba	—	2	1½ (1)
	Zn	—	4	4
	Pb	—	1½ (2)	2 (1)
	Cu	—	6	4

Anm. p-Oxybenzoësäure, m-Phenolsulfonsäure und m-Benzoldisulfonsäure krystallisiren mit Wasser.

Als Ausnahmen wären also hervorzuheben: die Bleisalze der p-Nitrobenzoësäure und der p-Nitrobenzolsulfonsäure, welche jedoch amorph sind, ferner das p-oxybenzoësaure Baryum, welches als sandiges Krystallpulver bezeichnet wird, und endlich das p-phenolsulfonsaure Kalium; in Betreff des letzteren darf daran erinnert werden, dafs bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Phenol ein Gemisch von o- und p-Phenolsulfonsäure entsteht, woraus nach Sättigung mit Kali das p-Salz in wasserfreien, das o-Salz aber in wasserhaltigen verwitternden Krystallen anschiefst; wird nun das o-Salz allein in Wasser gelöst, so liefert diese Lösung (nach Her-

[1]) Bei 120°.

zig's Angaben) nur wasserfreie Krystalle (des o-Salzes); mag die Ursache dieses interessanten Verhaltens sein, welche sie wolle, jedenfalls wird zugestanden werden müssen, dafs das Salz nur in dem letzteren Fall unter normalen Verhältnissen krystallisirt. Die Regel V läfst sich wahrscheinlich auch auf die Fälle ausdehnen, in welchen eine Substitution des Benzolwasserstoffs durch complicirtere elektronegative Gruppen stattgefunden hat, wie dies aus dem Wassergehalt der nitrophenoxylessigsauren und der nitrophenylessigsauren Salze gefolgert werden darf; sie scheint aber auf die nitro- und sulfozimmtsauren Salze nicht mehr anwendbar zu sein, und verliert wohl ihre Gültigkeit, wenn der elektronegative Charakter einer substituirenden Gruppe verwischt wird; es tritt wenigstens bei den Salzen der Methyloxybenzoësäuren ein Unterschied nicht mehr hervor. Es ist überhaupt ein ähnlicher Einflufs der Stellung auf den Krystallwassergehalt der Salze bis jetzt nicht nachweisbar, wenn eines der Benzolwasserstoffatome durch ein Element (oder eine Atomgruppe) von weniger ausgesprochen elektronegativem oder von elektropositivem Charakter ersetzt wird: wohl enthalten die Baryum- und Calciumsalze der o-Chlorbenzoësäure weniger Krystallwasser als jene der p-Säure, aber bei den Jodbenzoësäuren soll das umgekehrte Verhältnifs statthaben; ist eines der Benzolwasserstoffatome durch Methyl ersetzt, wie bei den Toluylsäuren und Toluolsulfonsäuren, so ist ein übereinstimmendes Verhältnifs nicht zu erkennen. Bei den Amidobenzoësäuren ist nur zu ersehen, dafs die Salze der m-Säure mehr Wasser binden, als die anscheinend sämmtlich wasserfreien Salze der o-Säure; zwei p-anilinsulfonsaure Salze enthalten mehr Krystallwasser als die entsprechenden Salze der Orthosäure.

Soweit das vorliegende Material ein Urtheil erlaubt, *wird die Regel V auch dann nicht alterirt, wenn aufser den zwei durch elektronegative Gruppen ersetzten Wasserstoff-*

atomen ein oder auch zwei weitere Benzolwasserstoffatome durch Cl, Br, J oder eine indifferente Gruppe ersetzt werden. Die Aufzählung aller Beispiele würde hier zu weit führen; ich beschränke mich deshalb darauf, eine allgemeine Uebersicht zu geben und etwaige Ausnahmen hervorzuheben; wo es von Interesse schien, sind auch die Amidosubstitutionen berücksichtigt.

1) *Nitrobenzoësäurederivate.* — Die Salze der Cl-, Br-, J- und CH_3-Substitute sind kaum vergleichbar, indem hauptsächlich Angaben über die Salze der Paranitrobenzoësäuresubstitute fehlen. Drei Salze der Nitroamidobenzoësäure $C_6H_3(\underset{2}{NH_2})(\underset{5}{NO_2})(\underset{1}{COOH})$ enthalten mehr Krystallwasser als jene der Säure $C_6H_3(\underset{2}{NH_2})(\underset{6}{NO_2})(\underset{1}{COOH})$; von den übrigen Säuren sind nur die Baryumsalze vergleichbar; der hohe Wassergehalt des o-nitro-m-amidobenzoësauren Baryums $[C_6H_3(\underset{3}{NH_2})(\underset{2}{NO_2})(\underset{1}{COOba}) + 3^1/_2\, H_2O]$ gegenüber jenem des p-nitro-m-amidobenzoësauren Baryums $[C_6H_3(\underset{3}{NH_2})(\underset{4}{NO_2})(\underset{1}{COOba}) + H_2O]$ scheint anzudeuten, dafs in diesem Fall der Einflufs des Nitroyls durch die Amidogruppe aufgehoben ist.

2) *Nitrobenzolsulfonsäurederivate.* — Drei Salze der Bromnitrobenzolsulfonsäure $C_6H_3\underset{3}{Br}(\underset{6}{NO_2})(\underset{1}{SO_3H})$ enthalten mehr Wasser als die betreffenden Salze der Säure $C_6H_3\underset{4}{Br}(\underset{3}{NO_2})(\underset{1}{SO_3H})$.

So lange die Gründe für die hier angenommene Atomlagerung als zutreffend anerkannt werden, erscheint es unstatthaft, die Regel V in der Richtung auszudehnen, dafs „jene Säuren, deren elektronegative Gruppen in o-Beziehung zu einander stehen, wasserärmere Salze liefern müfsten als die isomeren Säuren, deren negative Gruppen in m-Beziehung stehen.“ Thomas folgert die Constitution der erst genannten Säure daraus, dafs er diese Säure in Orthoamidobenzolsulfon-

säure überführen konnte; diese soll nun mit ihren Isomeren nicht zu verwechseln sein, aber ihr Baryumsalz krystallisirte mit 2 Mol. Wasser, während dieses Salz nach Limpricht und Berndsen wasserfrei sein soll. Thomas schreibt diesen Widerspruch dem Umstand zu, dafs der Krystallwassergehalt der Salze der substituirten Benzolsulfonsäuren häufig Schwankungen zeige *). Die Zukunft mufs lehren, ob solche Schwankungen wirklich vorkommen, oder ob irrthümliche Beobachtungen zu Grunde liegen.

3) *Nitrophenolderivate.* — Drei Salze der Säure $C_6H_3\underset{2}{Cl}(\underset{6}{NO_2})(\underset{1}{OH})$ enthalten weniger Wasser als jene der Säure $C_6H_3\underset{2}{Cl}(\underset{4}{NO_2})(\underset{1}{OH})$; der Wassergehalt des Baryumsalzes der Säure $C_6H_3\underset{4}{Cl}(\underset{2}{NO_2})(\underset{1}{OH})$ liegt zwischen jenem der beiden vorgenannten Säuren; es wirkt also die Beziehung des Nitroyls zum Hydroxyl in erster Linie, jene des Chlors zum Hydroxyl in zweiter Linie bestimmend auf den Krystallwassergehalt der betreffenden Salze ein. Vier Salze der Säure $C_6H_2\underset{2}{Cl}\underset{6}{Cl}(\underset{4}{NO_2})(\underset{1}{OH})$ enthalten mehr Krystallwasser als die betreffenden Salze der Säure $C_6H_2\underset{2}{Cl}\underset{4}{Cl}(\underset{6}{NO_2})(\underset{1}{OH})$. Ganz ähnliche Verhältnisse sind nachweisbar bei den Bromnitrophenolen durch je ein Salz, bei den Dibromnitrophenolen durch je drei Salze und bei den Dijodnitrophenolen durch je zwei Salze; dagegen soll das Kaliumsalz von β-Jod-o-Nitrophenol ein Molecul, jenes von o-Jod-p-Nitrophenol nur $^1/_2$ Mol. Krystallwasser enthalten (?).

4) *Oxybenzoësäurederivate.* — Ein Salz der Chlorsalicylsäure und zwei Salze der Jodsalicylsäure sind wasserärmer als die betreffenden Salze der p-Oxybenzoësäurederivate. Nur dijodsalicylsaures Di-Baryum enthält $^1/_2$ Mol. Wasser, während dijod-p-oxybenzoësaures Di-Baryum wasserfrei sei; Peltzer

---

*) Diese Annalen **186**, 129.

hat aber nicht versucht, dieses Salz krystallisirt zu erlangen *). Die Oxytoluylsäuren liefern kaum vergleichbare Salze; doch soll der Wassergehalt der Ba- und Ca-Salze der Säure $C_6H_3(\underset{4}{CH_3})(\underset{2}{OH})(\underset{1}{COOH})$ eben so hoch resp. sogar etwas höher als jener der Säuren $C_6H_3(\underset{3}{CH_3})(\underset{4}{OH})(\underset{1}{COOH})$ respective $C_6H_3(\underset{2}{CH_3})(\underset{4}{OH})(\underset{1}{COOH})$ sein; nur jene Oxytoluylsäuren, bei welchen Carboxyl und Hydroxyl in der p-Beziehung stehen, enthalten Krystallwasser ($^1/_2$ Mol.).

5) *Phenolsulfonsäurederivate.* — Das Verhältnifs zwischen dem Wassergehalt der Salze der α-Chlorphenolsulfonsäure zu jenem der Salze der γ-Säure ist nicht gleichartig. Vier Salze der Dibromphenolsulfonsäure $C_6H_2\underset{2}{Br}\underset{6}{Br}(\underset{1}{OH})(\underset{4}{SO_3H})$ enthalten mehr Wasser als die entsprechenden Salze der Säure $C_6H_2\underset{2}{Br}\underset{4}{Br}(\underset{1}{OH})\underset{6}{SO_3H})$. Bei den Sulfosäuren des o-Kresols enthält das Ba-Salz der Säure $C_6H_3(\underset{1}{CH_3})(\underset{2}{OH})(\underset{5}{SO_3H})$ das meiste Krystallwasser.

6) *Phtalsäurederivate.* — Die Angaben über dieselben liefern zur Zeit keine Anhaltspunkte zu Vergleichen.

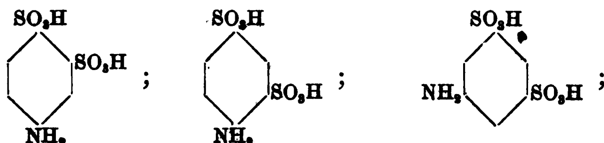
7) *Sulfobenzoësäurederivate.* — Die p-Chlorbenzoësulfonsäure liefert wasserreichere Salze als die o- und m-Chlorbenzoësulfonsäuren; es ist hiernach wahrscheinlich, dafs in keiner dieser letzteren Säuren das Sulfoxyl in der p-Beziehung zu dem Carboxyl steht.

Es wurden angeblich drei p-Brombenzoësulfonsäuren von Weifs, Hasselbach und Böttinger dargestellt, während es aus bekannten Gründen doch nur zwei solcher Säuren geben dürfte. Ist dies wirklich der Fall, so kann aus dem Wassergehalt der Salze wohl gefolgert werden, dafs die bei-

*) Diese Annalen **146**, 296.

den Säuren von Weifs und Hasselbach, welche wasserfreie oder wasserarme Salze liefern, mit einander identisch und zwar p-Brombenzoë-o-sulfonsäure sind. Die Böttinger'sche Säure mit ihren wasserreichen Salzen wäre sonach p-Brombenzoë-m-sulfonsäure.

8) *Benzoldisulfonsäurederivate.* — Der Wassergehalt der bekannten Salze der Anilindisulfonsäure steigt (mit einer Unregelmäfsigkeit) nach folgendem Constitutionsschema:



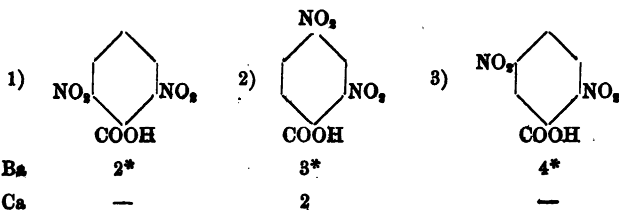
die Constitution der ersten Säure wäre noch zweifelhaft, der geringe Wassergehalt ihrer Salze macht es mindestens sehr wahrscheinlich, dafs sie die beiden Sulfoxyle in o-Stellung enthält.

Bei den complicirteren aromatischen Verbindungen bieten sich nur wenige Vergleichsobjecte. Ein resp. drei Salze der Cinchomeronsäure $C_5H_3\underset{1}{N}(\underset{2}{COOH})(\underset{5}{COOH})$ enthalten mehr Krystallwasser als die betreffenden Salze der Chinolinsäure $C_5H_3\underset{1}{N}(\underset{2}{COOH})(\underset{3}{COOH})$, resp. der Isocinchomeronsäure. Das Baryumsalz der Diphensäure $C_6H_4(\underset{1}{COOH})-C_6H_4(\underset{1}{COOH})$ enthält 4 Mol., jenes der Isodiphensäure $C_6H_4(\underset{1}{COOH})-C_6H_4(\underset{2}{COOH})$ enthält 6 Mol. Krystallwassser. Fünf Salze der α-Naphtalindisulfonsäure enthalten mehr Krystallwasser als die betreffenden Salze der β-Säure. Von vier bekannten Naphtoësulfonsäuren sind die neutralen und sauren Baryumsalze analysirt; mit einer Ausnahme folgt der Wassergehalt bei diesen in derselben Reihe wie bei jenen. Der Wassergehalt der Nitronaphtalinsulfonsäuren zeigt keine Regelmäfsigkeit, die Angaben darüber sind jedoch so widersprechend, dafs daraus auf das

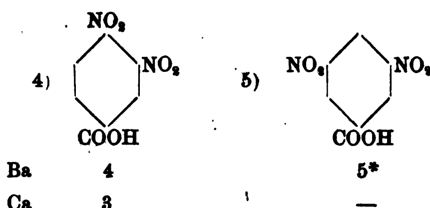
Fehlen einer Gesetzmäfsigkeit nicht geschlossen werden darf. o-Azobenzoësaures Baryum enthält sehr viel Krystallwasser; das p-Salz ist amorph. Der Wassergehalt von Salzen der verschiedenen Azobenzoldisulfonsäuren ist zur Zeit nicht vergleichbar.

Eine Beurtheilung der Verhältnisse bei den Salzen jener Säuren, welche dadurch entstehen, dafs drei Benzolwasserstoffatome durch elektronegative Gruppen ersetzt werden, ist nicht consequent durchführbar, weil einerseits zu wenige Salze der hierhergehörigen Säuren dargestellt sind, und weil andererseits die Constitution häufig noch zweifelhaft erscheint. Soweit die bis jetzt bekannten Thatsachen eine Uebersicht gestatten, liefern, wie zu erwarten, *jene Säuren die wasserärmsten Salze, bei welchen die drei elektronegativen Gruppen in o-o-Beziehung zu einander stehen; die wasserreichsten Salze werden von jenen Säuren gebildet, bei welchen die elektronegativen Gruppen in m-m-Beziehung zu einander stehen.* Allgemein gültige Regeln werden sich hier jedoch nicht aufstellen lassen, weil dabei das Wesen der verschiedenen Substituenten natürlich sehr in Betracht kommt. Bei den nachfolgenden Belegen ist die Anzahl der Krystallwassermolecule unter das Constitutionsschema der betreffenden Säuren gesetzt; diejenigen Derivate, welche nicht namentlich aufgeführt sind, gestatten zur Zeit keine Vergleichung.

I. *Dinitrobenzoësäuren* :

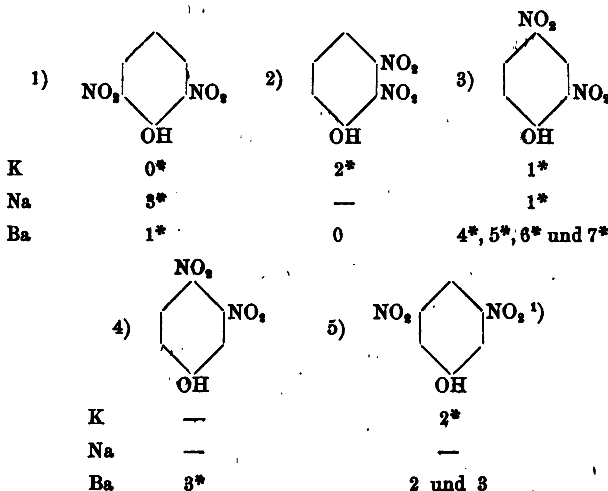


	1)	2)	3)
Ba	2*	3*	4*
Ca	—	2	—



	4)	5)
Ba	4	5*
Ca	3	—

II. *Dinitrophenole :*



	1)	2)	3)
K	0*	2*	1*
Na	3*	—	1*
Ba	1*	0	4*, 5*, 6* und 7*

	4)	5)
K	—	2*
Na	—	—
Ba	3*	2 und 3

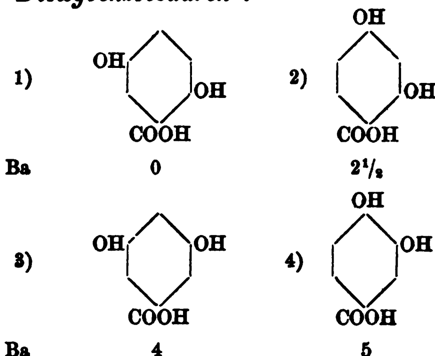
Besonders auffallend ist der hohe und wechselnde Wassergehalt des Baryumsalzes der Säure (3). (Der Wechsel vollzieht sich sogar an den fertig gebildeten Krystallen, wenn sie in der Mutterlauge liegen bleiben.) Der Unterschied in dem Wassergehalt der Salze zwischen den Säuren 1 und 3 ist auch noch in deren Chlor- und Bromsubstitutionen erkennbar, aber die Ausnahmestellung der Natriumsalze kehrt bei den gechlorten Säuren wieder : fünf Salze der Säure $\underset{2}{C_6H_3Cl}(\underset{4}{NO_2})(\underset{6}{NO_2})(\underset{1}{OH})$ enthalten mehr Krystallwasser als die

---

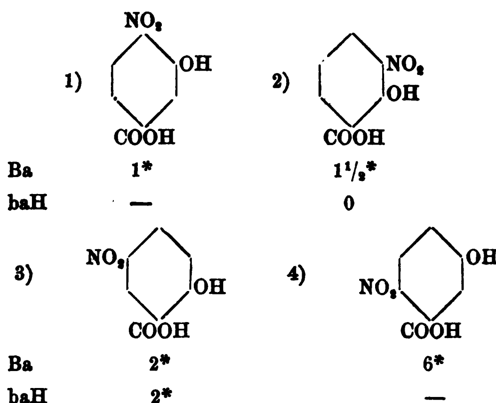
[1]) Soll nach Henriques $C_6H_3(\underset{2}{NO_2})(\underset{5}{NO_2})(\underset{1}{OH})$ sein; diese Annalen **215**, 339.

betreffenden Salze der Säure $C_6H_3\underset{4}{Cl}(\underset{2}{NO_2})(\underset{6}{NO_2})(\underset{1}{OH})$; bei den Natriumsalzen ist es umgekehrt.

III. *Dioxybenzoësäuren :*



IV. *Nitrooxybenzoësäuren :*



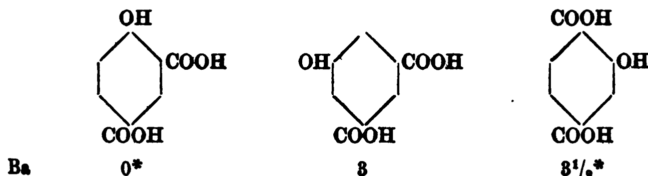
Zwei oder drei weitere Salze von Säure (2) enthalten weniger Krystallwasser als die entsprechenden Salze der Säure (3).

V. *Nitrophenolsulfonsäuren.* — Es sind nur die beiden Säuren $C_6H_3(\underset{4}{NO_2})(\underset{1}{OH})(\underset{2}{SO_3H})$ und $C_6H_3(\underset{2}{NO_2})(\underset{1}{OH})(\underset{4}{SO_3H})$ bekannt. Es wird nicht überraschen, dafs der Unterschied zwischen den Derivaten des o- und des p-Nitrophenols, welcher seither so scharf hervorgetreten, bei diesen Säuren nun ganz

verwischt ist. Die je vier Kalium- und Baryumsalze enthalten gleich viel Wasser, die beiden Natriumsalze der ersten Säure sind sogar etwas ärmer an Wasser als die Natriumsalze der zweiten Säure.

VI. *Nitrophtalsäuren.* — Das Baryumsalz der Säure $C_6H_3(\underset{5}{NO_2})(\underset{1}{COOH})(\underset{3}{COOH})$ enthält mehr Krystallwasser als jenes der Säure $C_6H_3(\underset{4}{NO_2})(\underset{1}{COOH})(\underset{2}{COOH})$ und der Säure $C_6H_3(\underset{3}{NO_2})(\underset{1}{COOH})(\underset{2}{COOH})$. Das Kaliumsalz der dritten Säure soll aber ein Molecul Wasser mehr enthalten als jenes der zweiten Säure.

VII. *Oxyphtalsäuren* :



Ba 0* 8 $8^1/_2$*

VIII. *Phtalsulfonsäuren.* — Zwei oder drei Salze der Säure $C_6H_3(\underset{5}{SO_3H})(\underset{1}{COOH})(\underset{3}{COOH})$ enthalten mehr Krystallwasser als die betreffenden Salze der Säure $C_6H_3(\underset{4}{SO_3H})(\underset{1}{COOH})(\underset{3}{COOH})$.

Mag man nun eine verschiedene Bindungsweise oder eine verschiedene Zwischengliederzahl als die eigentliche Ursache des Unterschieds zwischen ortho-, meta- und para-Beziehung betrachten, so wird immer meines Erachtens die Kekulé'sche Vorstellung von dem Benzolring verlangen, dafs der Krystallwassergehalt der metasauren Salze zwischen jenem der isomeren ortho- und parasauren Salze liegt, während dies nach Ladenburg's Hypothese nicht nothwendig erscheint; es wäre demnach eine ausgedehnte Wasserbestimmung geeigneter Salze von Metasäuren sehr erwünscht. Ueberhaupt wird eine fortschreitende Erkenntnifs in der Ursache der hier erwähnten Regelmäfsigkeiten die Ausführung vieler experi-

menteller Arbeiten verlangen, zu welchen der Einzelne nur unter besonders günstigen Umständen befähigt ist; es darf daher wohl der Wunsch ausgesprochen werden, dafs künftige Bearbeiter von isomeren Säuregruppen die Darstellung krystallisirter Natrium-, Barynm- und Bleisalze, wenn möglich aber auch der Kalium-, Calcium- und Kupfersalze versuchen, um dadurch weitere vergleichende Arbeiten zu ermöglichen.

§. 6. Nach den bei den aromatischen Säuren gesammelten Erfahrungen war es nicht wahrscheinlich, dafs der Eintritt von Chlor, Amid, Nitroyl oder Hydroxyl in das Molecul einer Fettsäure einen stets gleichbleibenden Einflufs auf den Krystallwassergehalt der betreffenden Salze ausübt, weil es immer darauf ankommen wird, an welcher Stelle die Substitution stattgefunden hat. Das ist nun offenbar der Fall, aber Regeln können in dieser Beziehung zur Zeit nicht aufgestellt werden, weil es an Vergleichsmaterial fehlt; so findet sich für die Amidosubstitutionen nur die einzige Thatsache aufgezeichnet, dafs α-amidopropionsaures Kupfer (gleich dem propionsauren Kupfer) mit 1 Mol., β-amidopropionsaures Kupfer aber mit 5 Mol. Wasser krystallisirt. Kaum anders liegt es bei den Hydroxylsubstitutionen : β-oxybuttersaure Salze können mit den α-oxybuttersauren Salzen nicht verglichen werden, weil ihr Wassergehalt nicht bestimmt ist; es kann nur wegen des naheliegenden Vergleichs mit den oxybenzoësauren Salzen darauf hingewiesen werden, dafs α-oxybuttersaures Calcium sehr viel (6 Mol.) Krystallwasser enthält. α-Phenylmilchsaures Baryum hat die Formel $[C_6H_5 . CH_2 . CH(OH)COO]_2Ba + H_2O$; dagegen β-phenylmilchsaures Baryum $[C_6H_5CH(OH)CH_2 . COO]_2Ba + 1^1/_2 H_2O$. Zwei oder drei Salze der α-Oxyisovaleriansäure $(CH_3)_2 . CH . CH(OH) . COOH$ enthalten weniger Wasser als jene der β-Säure $(CH_3)_2.C(OH).CH_2.COOH$; aber hier kann nicht allein die Zahl der Glieder zwischen Hydroxyl und Carboxyl, sondern auch die verschiedene

Bindungsweise mafsgebend sein; ähnlich verhält es sich auch bei den Oxypropionsäuren, deren Constitution überdies noch nicht mit genügender Sicherheit festgestellt erscheint. Die drei analysirten Salze der activen Aethyliden- oder Paramilchsäure $CH_3.CH(OH).COOH$ enthalten je 1 Mol. Wasser weniger als die betreffenden Salze der gewöhnlichen inactiven Milchsäure [$CH_3.CH(OH).C(OH)_3$?]; bei der Hydracrylsäure erscheint das Calciumsalz ärmer, das Zinksalz aber reicher an Krystallwasser als bei den Aethylidenmilchsäuren.

Wichtigere Anhaltspunkte gewährt die Vergleichung des Wassergehalts der Salze der Fettsäuren selbst, obgleich auch hier häufig die Angaben auf die Calcium- oder Baryumsalze beschränkt sind.

Die ameisensauren Salze enthalten sämmtlich weniger Krystallwasser als die betreffenden essigsauren Salze, diese aber wahrscheinlich ebensoviel als die betreffenden propionsauren Salze (nachweisbar für Ca-, Ba-, Cu- und Ag-Salze); denn wenn essigsaures Natrium mit drei, propionsaures Natrium jedoch nur mit einem Molecul Wasser angegeben wird, so mufs berücksichtigt werden, dafs letzteres nur als „zähe Masse“ analysirt worden ist.

Weiterhin ist noch zu ersehen, dafs die Calciumsalze der normalen Buttersäure, Valeriansäure, Capronsäure, Oenanthylsäure, Caprylsäure gleich jenen der Essigsäure und Propionsäure ein Molecul Krystallwasser enthalten, während die Calciumsalze jener Fettsäuren, deren Carboxyl an tertiären oder quaternären Kohlenstoff gebunden ist, wie bei der Isobuttersäure $(CH_3)_2.CH.COOH$, der Methyläthylessigsäure $\left.\begin{matrix}CH_3\\C_2H_5\end{matrix}\right\}CH.COOH$ und der Trimethylessigsäure $(CH_3)_3.C.COOH$, fünf Molecule Krystallwasser enthalten! Die beiden Säuren, welche zwar tertiären Kohlenstoff im Molecul enthalten, deren Carboxyl aber an secundären Kohlenstoff gebunden ist, die Isobutyl-

ameisensäure (gewöhnliche Valeriansäure) $(CH_3)_2.CH.CH_2.COOH$ und die Isocapronsäure $(CH_3)_2.CH.CH_2.CH_2.COOH$ geben Calciumsalze mit drei Moleculen Krystallwasser! Das Calciumsalz der Pelargonsäure, welches gleich jenem der Caprinsäure wasserfrei sein soll, enthält nach der Untersuchung des Hrn. Prof. E. Schmidt in Halle, welche derselbe auf meine Bitte bereitwilligst ausführte, gleich den Calciumsalzen der anderen normalen Fettsäuren 1 Mol. Krystallwasser.

Folgt nun der Wassergehalt der Baryumsalze einer ähnlichen Regel? Anscheinend mufs diese Frage verneint werden, aber wahrscheinlich nur deshalb, weil die Baryumsalze der normalen Fettsäuren gleich dem essigsauren Baryum bei wechselnder Temperatur mit wechselnder Wassermenge (1 oder 3 Mol.?) krystallisiren; die Baryumsalze aller bekannten Fettsäuren, deren Carboxyl an quaternären Kohlenstoff gebunden ist, wie die der Trimethylessigsäure $(CH_3)_3.C.COOH$, der Dimethyläthylessigsäure $\left.\begin{matrix}C_2H_5\\(CH_3)_2\end{matrix}\right\}C.COOH$ und der Methyldiäthylessigsäure $\left.\begin{matrix}CH_3\\(C_2H_5)_2\end{matrix}\right\}C.COOH$ enthalten fünf Molecule Krystallwasser. Es ist also wohl möglich, dafs, wenn auch nicht alle, so doch gewisse Metallsalze von Säuren, welche in dieser Art homolog sind, unter gleichen Verhältnissen gleiche Mengen Krystallwasser binden; so zeigen die Ca-, Ba- und Cu-Salze der Methyl- und Aethylglycolsäure, ferner die Ba- und Cu-Salze der Methyl-, Aethyl- und Butylsulfonsäure, die Ba- und Ca-Salze der β-Crotonsäure und der Allylessigsäure gleichen Wassergehalt.

Eine Wiederkehr ähnlicher Regelmäfsigkeiten bei den Salzen der substituirten Fettsäuren ist wegen Mangels an betreffenden Angaben zur Zeit nicht nachweisbar; es möge nur erwähnt werden, dafs α-amidoessigsaures und α-amidopropionsaures Kupfer ein Molecul, α-amidonormalcapronsaures Kupfer aber kein Krystallwasser enthalten soll.

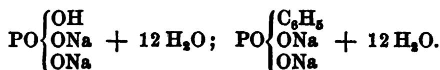
Im Hinblick auf Kolbe's und Anderer Ansichten über die Constitution der Benzolkörper erschien es von einigem Interesse zu untersuchen, ob eine der vier bekannten Toluylsäuren als normale Homologe der Benzoësäure betrachtet werden könne, indem eine Uebereinstimmung im Krystallwassergehalt der Salze zu beobachten wäre. Leider sind von den Toluylsäuren nur die Baryum- und Calciumsalze analysirt, und da die Stellung des Methyls im Benzolkern, wie schon in §. 5 erwähnt, keinen hervorragenden Einfluſs auf den Wassergehalt der Salze auszuüben scheint, habe ich, soweit möglich, auch die Substitutionsproducte in das Bereich der Vergleichung gezogen. Danach ist nun zwischen benzoësauren und α-toluylsauren Salzen gar keine Uebereinstimmung zu finden, wohl aber möglicherweise zwischen den benzoësauren und paratoluylsauren Salzen, wie auch anderseits zwischen benzolsulfonsauren und paratoluolsulfonsauren Salzen. Die nachfolgende Tabelle zeigt vielfache Uebereinstimmung (besonsonders unter den krystallisirten Salzen) und möchte zur Darstellung weiterer toluylsaurer Salze anregen; die Tabelle ist auch insofern von Interesse, als sie zeigt, wie wenig der Krystallwassergehalt durch den Charakter der substituirenden Gruppe beeinfluſst wird, wenn diese in m-Beziehung zur Carboxylgruppe steht.

		Ba	Ca
I a.	Benzoësäure	II*	III*
I b.	p-Toluylsäure	0 [1])	3
I c.	p-Aethylbenzoësäure . . .	2	4
I d.	p-Propylbenzoësäure . . .	2	3
II a.	m-Chlorbenzoësäure	IV*	III*
II b.	m-Chlor-p-Toluylsäure . .	4*	3*
III a.	m-Brombenzoësäure . . .	IV*	III*
III b.	m-Brom-p-Toluylsäure . .	4*	3*

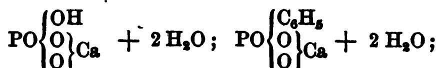
[1]) Wie es scheint nicht krystallisirt.

		Ba	Ca
IV a.	m-Jodbenzoësäure	IV*	II
V a.	m-Nitrobenzoësäure . . .	IV*	II [1])
V b.	m-Nitro-p-Toluylsäure . .	4	3
VI a.	m-Amidobenzoësäure . . .	IV	III
VI b.	m-Amido-p-Toluylsäure . .	$1^1/_2$	—
VII a [2]).	m-Sulfobenzoësäure . . .	III	—
VII b.	m-Sulfo-p-Toluylsäure . .	3	—
VIII a.	Benzolsulfonsäure	I	—
VIII b.	p-Toluolsulfonsäure . . .	1 [3])	—

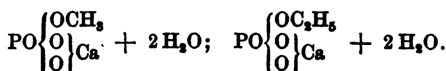
Schliefslich möchte ich noch auf die Analogie in dem Krystallwassergehalt der phosphorsauren, phosphenylsauren und alkylphosphorsauren Salze aufmerksam machen.



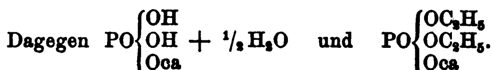
$$PO\begin{cases}OH\\ONa\\ONa\end{cases} + 12\,H_2O;\quad PO\begin{cases}C_6H_5\\ONa\\ONa\end{cases} + 12\,H_2O.$$



$$PO\begin{cases}OH\\ \left.\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\}Ca\end{cases} + 2\,H_2O;\quad PO\begin{cases}C_6H_5\\ \left.\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\}Ca\end{cases} + 2\,H_2O;$$



$$PO\begin{cases}OCH_3\\ \left.\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\}Ca\end{cases} + 2\,H_2O;\quad PO\begin{cases}OC_2H_5\\ \left.\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\}Ca\end{cases} + 2\,H_2O.$$



$$\text{Dagegen}\quad PO\begin{cases}OH\\OH\\Oca\end{cases} + {}^1/_2\,H_2O \quad\text{und}\quad PO\begin{cases}OC_2H_5\\OC_2H_5.\\Oca\end{cases}$$

Blicken wir nun noch einmal zurück auf die bis jetzt erkannten Beziehungen zwischen Krystallwasserbindung und Constitution, so ist vielleicht in dem letzten Abschnitt der beste Wegweiser zur Erkennung der inneren Ursache aller dieser Beziehungen zu finden. Wie der Wassergehalt bei den fettsauren Salzen wächst, wenn die Carboxylgruppe in innigere

---

[1]) Dieser niedere Wassergehalt ist auch gegenüber dem gleichen Wassergehalt des o-nitrobenzoësauren Calciums auffallend.

[2]) Auch die Silbersalze enthalten gleich viel Wasser, nicht aber die Blei- und Kaliumsalze nach derzeitigen (sich widersprechenden) Angaben.

[3]) Krystallisirt nach Kelbe (Ber. d. deutsch. chem. Ges. **16**, 621) über 30° wasserfrei, unter 30° mit 3 Mol. H_2O.

Verbindung mit einer wachsenden Zahl von Kohlenstoffatomen tritt, so wächst auch der Krystallwassergehalt bei den normalen Salzen der mehrbasischen Säuren, wenn das säurebildende Element oder Radical mit einer wachsenden Zahl von Metallatomen in Verbindung tritt.

Hieran schliefst sich die weitere Wahrnehmung an, dafs die Salze anorganischer Säuren im Allgemeinen um so mehr Krystallwasser binden können, je mehr Sauerstoffatome mit dem Säure bildenden Element verbunden sind; dafs also die höchsten Oxydationsstufen, wie Phosphorsäure, Schwefelsäure, Selensäure im Vergleich zu den niedrigeren Oxydationsstufen die wasserreichsten Salze bilden. (Diese Thatsache durch eine tabellarische Zusammenstellung zu begründen, ist wohl unnöthig.)

Von bereits in Angriff genommenen weiteren vergleichenden Arbeiten ist wohl noch manche Aufklärung zu erwarten; vor Allem ist aber die Ausführung einer Reihe von Grund legenden experimentellen Arbeiten nöthig, zu welchen unsere Laboratorien hierdurch vielleicht veranlafst werden dürften. Dann erst wird es möglich sein, aus dem Krystallwassergehalt von Salzen mit einiger Sicherheit auf die Constitution der Säuremolecule zu schliefsen.

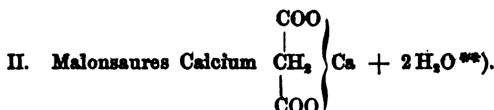
Nachschrift.

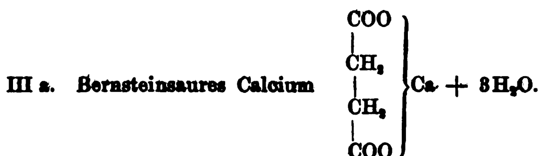
Geht man von der Ansicht aus, dafs in der Paraphtalsäure die Carboxyle durch eine gröfsere Zahl von Zwischengliedern getrennt sind, als in der Orthophtalsäure, so gewinnt es einiges Interesse, die Salze der Säuren $C_nH_{2n}(COOH)_2$ zu vergleichen, um zu sehen, ob nicht auch hier der Krystallwassergehalt gröfser wird mit der Zunahme der Zwischenglieder zwischen den beiden Carboxylen.

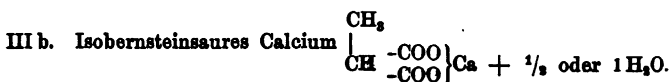
Wie aus nachfolgender Zusammenstellung ersichtlich, steht nun wirklich der Wassergehalt der Calciumsalze der hierher-

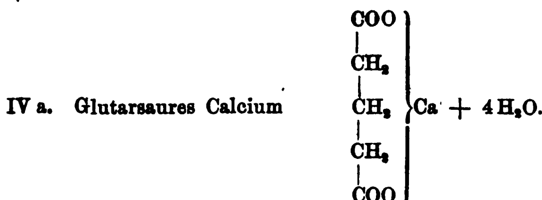
gehörigen Säuren in naher Beziehung zu der Anzahl der Kohlenstoffatome, welche die Carboxyle mit einander verbinden sollen.

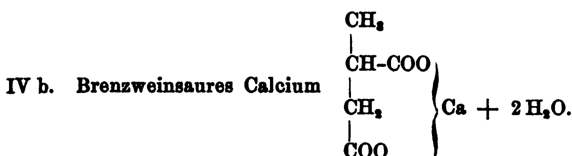












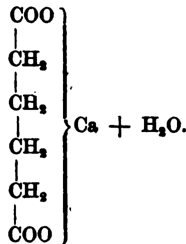


---

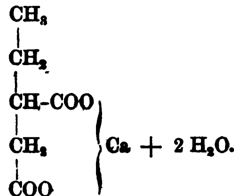
*) Oxalsaures Calcium kann aus sehr verdünnten Lösungen auch mit 3 H_2O krystallisiren.

**) Nach neueren Untersuchungen A. Herrmann's; nach Finkelstein + $1^3/_4 H_2O$.

V a. Adipinsaures Calcium



V b. Aethylbernsteinsaures Calcium



Adipinsaures Calcium sollte der Analogie nach 5 Mol. Krystallwasser enthalten.

Natürlich können die Calciumsalze bei Beantwortung dieser Frage nicht allein mafsgebend sein; da aber die bis jetzt vorliegenden Krystallwasserbestimmungen verschiedener Forscher zahlreiche Widersprüche und Unbestimmtheiten zeigen, möchte ich den Wunsch aussprechen, dafs möglichst viele krystallisirte Salze der Säuren $C_nH_{2n}(COOH)_2$ *unter möglichst gleichartigen Bedingungen* dargestellt und auf ihren Krystallwassergehalt genau untersucht werden. Es wird sich dann vielleicht zeigen, dafs die äthylmalonsauren Salze ebensoviel Krystallwasser enthalten als die betreffenden isobernsteinsauren Salze, die äthylbernsteinsauren ebensoviel wie die brenzweinsauren Salze u. s. w. Als kleinen Beitrag zur Beurtheilung der fraglichen Verhältnisse kann ich mittheilen, dafs nach meinen Bestimmungen das neutrale bernsteinsaure Kalium mit 3 Mol. Wasser krystallisirt *); es sollte nach Döpping nur 2 Mol. Wasser enthalten, also ebensoviel wie saures bernsteinsaures Kalium (entgegen Regel III) einerseits und wie malonsaures und isobernsteinsaures Kalium andrerseits.

Worms, im Januar 1884.

---

*) Näheres hierüber siehe Ber. d. deutsch. chem. Ges. **16**, 3025.

Ueber das Hipparaffin;

von *K. Kraut* und *York Schwartz.*

(Eingelaufen den 12. December 1883.)

Das Hipparaffin ist ein Oxydationsproduct der Hippursäure, welches H. Schwarz *) im Jahre 1850 entdeckte. Es bildet sich beim Erhitzen von Hippursäure mit Bleihyperoxyd und Salpetersäure oder Schwefelsäure und läfst sich leicht isoliren, da es in Wasser und wässerigen kohlensauren Alkalien unlöslich, in kochendem Weingeist auflöslich ist und aus dieser Lösung beim Erkalten krystallisirt. Aus dem Resultat seiner Elementaranalysen des Hipparaffins folgerte H. Schwarz die Aequivalentformel $C_{16}NH_8O_2$ (atomistisch $C_{16}N_2H_{16}O_2$); die Bildung des Hipparaffins aus der Hippursäure, das Auftreten von Ammoniak und Benzol bei der Zersetzung durch Natronkalk führten ihn zu der Vorstellung, im Hipparaffin liege ein Benzid, $C_{14}H_4O_2$, vor, welches mit dem Complex C_2H_4N gepaart sei, d. h. mit derselben Atomgruppe, die auch im Glycocoll mit hypothetisch wasserfreier Oxalsäure verbunden angenommen wurde. In unsere jetzige Sprache übersetzt würde das heifsen, Hipparaffin ist Aethylen- oder Aethylidendibenzamid.

Nach H. Schwarz hat sich J. Maier **) mit dem Hipparaffin beschäftigt. Er gab diesem Körper die Formel C_8NH_7O, wohl um als Summe der Stickstoff- und Wasserstoffatome eine durch zwei ohne Bruch theilbare Zahl zu erhalten. Aufserdem bemerkte Maier bei seiner Darstellungsweise des Hipparaffins das Auftreten eines zweiten krystallisirbaren Körpers, des Hipparins, $C_8NH_9O_2$. Einen Versuch, seine

---

*) Diese Annalen **75**, 201.

) Daselbst **127, 162.

Formeln dieser Verbindungen zu begründen, hat J. Maier nicht gemacht.

Diese Arbeit gab H. Schwarz*) Anlafs, im Jahre 1878 auf das Hipparaffin zurückzukommen. Er zeigte zunächst, dafs Maier's Hipparin nichts anderes als Hippursäureäthyläther ist, er zerlegte dann das Hipparaffin durch Erhitzen mit Wasser auf 170 bis 180° in Benzamid und einen wie Aldehyd reagirenden Körper und sprach nun bestimmter aus, das Hipparaffin sei „Aethylendibenzimid“ oder $C_2H_4(C_7NH_6O)_2$. Eine Bestätigung seiner Vorstellungen sah Schwarz darin, dafs es ihm gelang, aus Acetaldehyd und Benzamid mit Hülfe von wasserfreier Phosphorsäure einen Körper zu erzeugen, der dem Hipparaffin äufserlich und im Verhalten gegen Lösungsmittel ähnlich war, auch dieselbe procentische Zusammensetzung zeigte und mit Wasser bei 175° in Aldehyd und Benzamid zerfiel. Freilich mufsten das „analytische“, d. h. aus Hippursäure dargestellte und das „synthetische“ Hipparaffin doch noch auseinander gehalten werden, da ersteres bei 215°, letzteres bei 185° schmolz, auch beide ein verschiedenes Verhalten gegen concentrirte Schwefelsäure und Salpetersäure zeigten. Indefs schien festgestellt, dafs Hippursäure unter dem Einflufs des Bleihyperoxyds und der Säure nach der Gleichung:

$$2\left.\begin{matrix}C_6H_5.CO\\H\end{matrix}\right\}N.CH_2.CO.OH + O = C_2H_4(NH.CO.C_6H_5)_2 + 2CO_2 + H_2O$$

zerlegt werde.

Wir haben geglaubt, die Richtigkeit dieser Auffassung bezweifeln zu müssen, weil sie die Annahme einschliefst, dafs der durch Metall ersetzbare Wasserstoff der Hippursäure den Angriffspunkt für den Sauerstoff des Hyperoxyds bilde. Ein solcher, bis jetzt ohne Analogie dastehender Fall durfte nur angenommen werden, wenn wirklich sich das Hipparaffin

*) Wien. Acad. Ber. 77, 2. Abth., S. 762.

in allen Stücken als identisch mit dem Aethyliden- oder mit dem Aethylendibenzamid erwies. Wir haben also zunächst diese drei Körper dargestellt und mit einander verglichen.

Bei Darstellung von Hipparaffin wurde im Wesentlichen das von H. Schwarz angegebene Verfahren befolgt. Doch fanden wir vortheilhaft, frisch bereitetes, noch feuchtes Bleihyperoxyd anzuwenden und verfuhren dann folgendermafsen. 1 k Mennige wurde mit käuflicher Salpetersäure zerlegt und das abgeschiedene Bleihyperoxyd durch viermaliges Decantiren mit heifsem Wasser gewaschen. Hierauf wurde es mit 120 g fein zerriebener Hippursäure innig gemischt, wobei man noch so viel Wasser zusetzte, wie erforderlich war, um einen dünnen Brei zu bilden. Zu der in einer sehr geräumigen Porcellanschale befindlichen Masse wurden 500 cbcm Salpetersäure von 1,32 spec. Gewicht hinzugesetzt, wodurch Erwärmung und heftiges Aufschäumen eintrat. Als die Reaction nachliefs, erhitzte man das Ganze über freiem Feuer zum schwachen Sieden, bis der Inhalt der Schale fast weifs geworden war, verdünnte mit Wasser und liefs absitzen. Es wurde das erzeugte salpetersaure Blei durch Waschen mit Wasser, die unverändert gebliebene Hippursäure durch wässeriges kohlensaures Natron entfernt, nochmals mit Wasser gewaschen und das hierbei ungelöst bleibende Hipparaffin in kochendem Weingeist gelöst, aus dem es beim Erkalten krystallisirte. Zum Umkrystallisiren des Hipparaffins, wie es für Löslichkeitsbestimmungen und Elementaranalysen erforderlich ist, wendete man zweckmäfsig Eisessig an, der es in reichlicher Menge aufnimmt.

Die Angaben von H. Schwarz über Hipparaffin, welche wir bestätigen können, sind folgende.

1) Das Verhalten gegen kalte concentrirte Schwefelsäure. Hipparaffin löst sich in Vitriolöl und wird durch Wasser,

wenigstens gröfstentheils, unverändert gefällt. Schmelzpunkt des so wiedererhaltenen Hipparaffins 220,5°.

2) Das Verhalten gegen gelbe rauchende Salpetersäure von 1,5 spec. Gewicht. Auch diese Säure löst Hipparaffin und scheidet beim Verdünnen unverändertes Hipparaffin vom Schmelzpunkt 221° wieder ab.

3) Das Verhalten bei der Destillation. Hierbei trat weder Kohlensäure noch entzündliches Gas auf, das braune, stark nach Benzonitril riechende Destillat liefs sich in Benzoësäure und unverändert übergegangenes Hipparaffin zerlegen.

4) Das Verhalten gegen Brom. Wir fanden, dafs in Eisessig gelöstes Hipparaffin Brom nicht zu entfärben vermochte. Als die bromhaltige Mischung in viel Wasser gegossen wurde, schied sich allerdings ein dunkelviolettbraunes Pulver aus, aber dieses zerfiel beim Waschen mit verdünntem Ammoniak in Bromammonium und unverändertes Hipparaffin vom Schmelzpunkt 221°. Ein Substitutionsproduct oder ein stabiles Additionsproduct des Hipparaffins ist also nicht gebildet.

Aethylen- und Aethylidendibenzamid wurden, die erstere Verbindung nach A. W. Hofmann *) aus Aethylendiamin und Chlorbenzoyl, die letztere nach Limpricht **) aus Aldehydammoniak und Chlorbenzoyl dargestellt. Die Schmelzpunkte dieser drei Verbindungen wurden gefunden :

Hipparaffin	Aethylendibenzamid	Aethylidendibenzamid
222 bis 223°	249°	202 bis 204°.

Ein Ueberschufs der drei Verbindungen wurde mit käuflichem absolutem Weingeist 24 Stunden unter vielfachem Schütteln in Berührung gelassen. Ein Versuch im Sommer bei 22° C. angestellt ergab, dafs 100 Gewichtstheile Weingeist gelöst hatten :

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 5, 240.

**) Diese Annalen 99, 119.

Hipparaffin	Aethylendibenzamid	Aethylidendibenzamid
0,627	0,076	1,235.

Ein zweiter Versuch wurde einige Monate später bei 17° mit einem anderen käuflichen absoluten Weingeist angestellt und ergab die Zahlen :

0,532	0.074	1,129.

Jedesmal standen die drei Gläser in ein und derselben Schale mit Wasser.

Weitere Unterschiede zeigte das Verhalten der drei Verbindungen gegen Wasser. Aethylidendibenzamid zerfällt schon bei 130° mit Wasser in Aldehyd und Benzamid, beim Hipparaffin bleibt die Zersetzung selbst bei 180° unvollständig. Aethylendibenzamid bedarf eines Zusatzes von Natronlauge und liefert dann Aethylendiamin und Benzoësäure.

Das Aethylidendibenzamid wird durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure, die 10 pC. Vitriolöl enthält, im Laufe von 10 Minuten völlig zersetzt und liefert dabei Ammoniak, Benzoësäure und Aldehyd. Entfernt man die meiste Benzoësäure, die nach dem Kochen am Rückflufskühler als Oel auf der Flüssigkeit schwimmt und beim Erkalten krystallisirt, durch Abfiltriren und destillirt, so geht mit den Wasserdämpfen Aldehyd über, aus dem man durch Kochen mit überschüssigem feuchtem Silberoxyd leicht essigsaures Silber gewinnt. Als wir das Hipparaffin in gleicher Weise behandelten, zeigte sich, dafs zur vollständigen Zersetzung eine gröfsere Concentration der Säure (32 pC. Vitriolöl) und längeres Kochen am Rückflufskühler erforderlich war. Das wie oben gewonnene Destillat reducirte ammoniakalische Silberlösung, aber bräunte sich nicht beim Erhitzen mit Kalilauge. Als es mit einem Ueberschufs von feuchtem Silberoxyd am Rückflufskühler gekocht wurde, trat freilich eine Reduction des Oxyds ein, aber das Filtrat erwies sich als nahezu silberfrei. Der reducirende Körper war verschwunden, ohne ein Silbersalz gebildet zu

haben. Auch als wir den Versuch wiederholten mit dem Unterschiede, dafs dem Silberoxyd noch Barytkrystalle zugesetzt wurden, blieb nach dem Ausfällen mit Kohlensäure kein Barytsalz in Lösung. Acetaldehyd ist also unter den Zersetzungsproducten des Hipparaffins nicht vorhanden.

Dagegen konnten wir mit Leichtigkeit feststellen, dafs das reducirende Zersetzungsproduct des Hipparaffins, welches H. Schwarz für Acetaldehyd hielt, Formaldehyd ist. Hipparaffin wurde wie oben durch Kochen mit Schwefelsäure zersetzt und in das benzoësäurefreie Destillat Schwefelwasserstoff bis zur Sättigung eingeleitet. Nach einigem Stehen bildet sich ein weifser flockiger Niederschlag, der sich im Laufe von 24 Stunden noch vermehrte. Die Flüssigkeit wurde nun mit gleichem Volum concentrirter Salzsäure 15 Minuten gekocht, wobei der Niederschlag, ohne sich völlig zu lösen, krystallinisch wurde. Nach dem Waschen mit Wasser und Weingeist und dem Trocknen neben Schwefelsäure lag sein Schmelzpunkt bei 213°, einmaliges Umkrystallisiren aus kochendem Weingeist erhöhte ihn auf 217°. Die Krystalle enthielten 70,39 pC. Schwefel, während für Trimethylensulfid, dessen Schmelzpunkt A. W. Hofmann *) zu 216° fand, der Schwefelgehalt sich zu 69,56 pC. berechnet.

Mit der Annahme, das Hipparaffin sei Methylendibenzamid, zu welcher wir auf Grund der beschriebenen Versuche gelangen mufsten, stimmen weder die Analysen von H. Schwarz, noch die von J. Maier überein :

	Methylendibenzamid		H. Schwarz				Maier
15 C	180	70,87	71,75	71,33	71,31	71,36	72,08
2 N	28	11,02	10,75	10,79	10,06	—	10,18
14 H	14	5,51	6,08	5,97	6,21	—	5,50
2 O	32	12,60	—	—	—	—	—
$C_{15}N_2H_{14}O_2$	254	100,00.					

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 3, 588.

Aethylidendibenzamid, $C_{16}N_2H_{16}O_2$, verlangt 71,64 pC. C, 10,45 pC. N und 5,97 pC. H; J. Maier's Formel C_8NH_7O erfordert 72,18 pC. C, 10,53 pC. N und 5,26 pC. H.

Unsere eigenen Analysen des Hipparaffins ergaben :

15 C	180	70,87	70,86	70,45	70,46
2 N	28	11,02	10,71	—	—
14 H	14	5,51	5,96	5,95	6,28
2 O	32	12,60	—	—	—
$C_{15}N_2H_{14}O_2$	254	100,00.			

Wenn auch diese Analysen die daneben stehende Formel des Hipparaffins zu bekräftigen schienen, so wichen andere doch weiter ab, so dafs wir die Richtigkeit der Formel noch nicht als erwiesen ansehen durften. Wir haben daher für nöthig gehalten, das Methylendibenzamid nach dem Verfahren von Hepp und Spiefs*) darzustellen und seine Eigenschaften mit denen des Hipparaffins zu vergleichen.

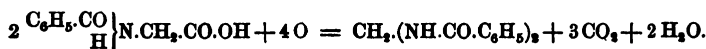
Ein Gemisch von 15 Th. Benzonitril und 6 Th. Methylal wurde unter Umschütteln und Abkühlen in 100 Th. concentrirter Schwefelsäure eingetragen. Die entstandene Lösung, sogleich in viel Wasser gegossen, schied reichliche Mengen Methylendibenzamid aus, welches aus siedendem Eisessig umkrystallisirt wurde. So lieferten 100 Benzonitril bis zu 74 Methylendibenzamid, welches dem Hipparaffin in allen seinen Eigenschaften glich. Es schmolz bei 220 bis 221° (Hipparaffin an demselben Thermometer bei 220°), löste sich in rauchender Salpetersäure und wurde durch Wasser unverändert gefällt. Wie das Hipparaffin lieferte es bei der Zersetzung durch Schwefelsäure von 32 pC. Vitriolöl ein Destillat, welches Natronlauge nicht bräunte, ammoniakalische Silberlösung reducirte und mit Schwefelwasserstoff Trimethylensulfid erzeugte. Der Schmelzpunkt der nach dem Kochen mit Salzsäure und dem Umkrystallisiren aus kochendem Weingeist gewonnenen Kry-

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 9, 1427.

stalle lag bei 218,5°, der Schwefelgehalt betrug 69,92 pC. (Rechnung für $C_8H_6S_3$ 69,56 pC.). Endlich ergaben neben einander vorgenommene Löslichkeitsbestimmungen, dafs 100 Th. käuflicher absoluter Weingeist aufgenommen hatten :

	bei 14,5°	bei 17°
Hipparaffin	0,4747 und 0,472	0,532
Methylendibenzamid	0,466 „ 0,467	0,534 und 0,537.

Hiernach können wir nicht mehr bezweifeln, dafs beide Körper identisch sind. Hipparaffin ist also Methylendibenzamid und seine Bildung aus Hippursäure erfolgt nach der Gleichung :



$$2 \left.\begin{matrix} C_6H_5.CO \\ H \end{matrix}\right\} N.CH_2.CO.OH + 4\,O = CH_2.(NH.CO.C_6H_5)_2 + 3\,CO_2 + 2\,H_2O.$$

Ueber die Capillaritätsconstanten der Flüssigkeiten bei ihrem Siedepunkt;

von *Robert Schiff.*

(Eingelaufen den 5. September 1883.)

(Hierzu Tafel I.)

Bei der Untersuchung der physikalischen Eigenschaften der Substanzen haben sich die Beobachter bisher fast ausschliefslich mit dem Studium der optischen und thermischen Constanten der Verbindungen beschäftigt, während andere Erscheinungen, wie z. B. die Cohäsion der Flüssigkeiten und die Capillaritätsphänomene, die Aufmerksamkeit der Forscher wenig auf sich gezogen haben.

Hiermit soll natürlich nicht gesagt sein, dafs vom rein mathematisch-physikalischen Standpunkt aus diese Gruppe von Erscheinungen ungenügend studirt und ausgearbeitet sei; dies

ist durch die ausgedehnten Untersuchungen von Laplace, Poisson und Anderen geschehen; aber aus dem experimentellen Studium des Capillarerscheinungen hat man bisher nur sehr wenig, fast gar nichts, erschliefsen können über die Abhängigkeit derselben von der Natur und der Molecularconstitution der Verbindungen.

Die Beobachter, welche sich hauptsächlich mit der Bestimmung der Capillaritätsconstanten der Flüssigkeiten beschäftigt haben, sind: Gay-Lussac*), Frankenheim, Brunner, Hagen, Wolf, Wilhelmy, Bede, Mendelejeff, Volkmann und Andere, deren ich später Erwähnung thun werde.

Die drei Erstgenannten haben für eine kleine Anzahl von Flüssigkeiten die Abnahme bestimmt, welche die Steighöhe in Capillarröhren mit zunehmender Temperatur erleidet, während die Anderen ihre Untersuchungen auf eine gröfsere Reihe von Substanzen ausdehnten, die Steighöhen jedoch bei ganz willkürlich gewählten Temperaturen bestimmten, so dafs es unmöglich war, aus jenen unvergleichbaren Daten irgend welche Schlüsse auf ihren Zusammenhang mit den übrigen physikalischen Constanten der Substanzen zu ziehen.

Nach Frankenheim brechen die Flüssigkeiten um so stärker das Licht, je schwächer ihre Synaphie (S) ist. Diese Synaphie ist gemessen durch das in milliontel Atmosphären ausgedrückte, von einer Scheibe gehobene Flüssigkeitsgewicht.

Es sei (ich befolge Frankenheim's Ausdrucksweise):

d das specifische Gewicht der Flüssigkeit;

n der Brechungsindex;

$n^2 - 1$ das Brechungsvermögen; so wäre:

$$\frac{S\,(n^2 - 1)}{d} = \text{Const.},$$

*) Die Literaturangaben finden sich auf der letzten Seite vereinigt.

welche Formel wir heute :

$$\frac{S(n-1)}{d} = \text{Const.},$$

oder aber nach den neuesten Untersuchungen auf folgende Weise schreiben würden :

$$\frac{S(n^2-1)}{(n^2-2)\,d} = \text{Const.}$$

In diesem Ausdruck ist $\frac{n^2-1}{(n^2-2)\,d}$ von der Temperatur unabhängig, während S sich mit derselben in umgekehrter Weise ändert, woraus sich die ungenügende Constanz des Products leicht erklärt.

Es kann jedoch ganz wohl der Fall sein, dafs es für jede Flüssigkeit eine bestimmte Temperatur giebt, bei welcher der Werth von S der Art sei, dafs er bei Multiplication mit dem zugehörigen $\frac{n^2-1}{(n^2-2\,d)}$ eine bestimmte Constante liefere. Oder mit anderen Worten, es mag wohl für jede Flüssigkeit eine Temperatur geben, bei welcher :

$$S = \frac{\text{Const.}\ (n^2-2)\,d}{n^2-1}.$$

Bei einer ausgedehnten Untersuchung über die Capillaritätsconstanten vieler organischen Flüssigkeiten gelangt Wilhelmy zu einer Reihe von Schlufsfolgerungen, welche jedoch, wie er selbst zugiebt, nicht wenige Ausnahmen zeigen. Er sucht die Veränderungen des Werthes $\frac{a^2 S}{2}$ (das von der Längeneinheit der Contactlinie zwischen Flüssigkeit und fester Wand gehobene Flüssigkeitsgewicht) zu bestimmen, welche gewissen Unterschieden in den Moleculargewichten der Substanzen entsprechen, ohne hierbei jedoch auf die physikalische und chemische Vergleichbarkeit der verglichenen Substanzen zu achten. Hierdurch wird natürlich der Werth der gezogenen Schlufsfolgerungen sehr in Frage gestellt.

Ich berühre mit wenigen Worten eine Arbeit von J. J. Waterstone. Heifst man nach demselben:

n = Steighöhe in einem Rohr von 1 mm Durchmesser;

m = Moleculargewicht;

d = specifisches Gewicht;

C = die Verdampfungswärme einer Flüssigkeit;

so glaubt er gefunden zu haben, dafs

$$\frac{4}{n}\sqrt[3]{\frac{m}{d}}\,.\,C = \text{Const.}$$

Eine Kritik dieser Arbeit von Quincke findet sich in „Fortschritte der Physik" **14**, 41.

Bartoli, in einer rein theoretischen Abhandlung, glaubt gefunden zu haben, dafs der Quotient der Capillaritätsconstante a^2 durch das Product des specifischen Gewichts und der specifischen Wärme (C) für alle Flüssigkeiten constant sei:

$$\frac{a^2}{C\,d} = \text{Const.}$$

Die von Bartoli angeführten Zahlen können jedoch seine Schlufsfolgerung in keiner Weise unterstützen; denn jener Quotient schwankt unregelmäfsig zwischen 10,5 und 18,6, wie dies übrigens kaum anders zu erwarten ist, wenn man bedenkt, dafs a^2 und d ganz willkürlichen Temperaturen, gewöhnlich den Umgebungstemperaturen entsprechen, während für C das mittlere specifische Gewicht zwischen den verschiedensten Temperaturgrenzen eingeführt wird. Aber auch wenn man a^2 und d beim Siedepunkt der Flüssigkeiten nimmt und die wahre Wärmecapacität bei jener Temperatur an die Stelle von C setzt, läfst sich keine Constanz des Quotienten erzielen *).

*) Es sei bemerkt, dafs ich für fast alle in dieser Arbeit angeführten Substanzen die wahre Wärmecapacität (chaleur spécifique élémentaire) beim Siedepunkt kenne.

Mendelejeff kommt bei seinen Studien über die sogenannte Molecularcohäsion ($P a^2 d$) organischer Verbindungen zu folgenden Schlüssen:

P = Moleculargewicht;

a^2 = Capillaritätscoëfficient;

d = specifisches Gewicht.

1) Die Molecularcohäsion wächst beim Aufsteigen in einer homologen Reihe.

2) Isomere Verbindungen haben nahezu dieselbe Molecularcohäsion.

3) Die Molecularcohäsion einer Verbindung ist nicht gleich der Summe der Atomcohäsionen der Componenten.

Auch Quincke hat eine Reihe ausgezeichneter Studien über die Capillaritätsconstanten einiger organischen Flüssigkeiten, besonders aber von geschmolzenen Salzen und Metallen veröffentlicht.

Diese Aufzählung des auf diesem Gebiet Geleisteten ist durchaus nicht vollständig. Ich hätte noch viele Autoren, wie Schleiermacher, Röntgen, Simon, Buliginsky, Valson, Decharme und Andere anführen können, aber die Ergebnisse dieser Forscher stehen mit den in der vorliegenden Abhandlung berührten Fragen in keinem directen Zusammenhang.

Die von allen diesen Studien zu Tag geförderten nützlichen Resultate zur Ergründung des Zusammenhangs zwischen den Capillaritätsconstanten und der Zusammensetzung der Substanz sind äufserst gering und ich glaube mich nicht zu irren, wenn ich diesen Mifserfolg den durchaus willkürlichen und unvergleichbaren physikalischen Bedingungen zuschreibe, unter welchen die verschiedenen Substanzen untersucht und verglichen wurden.

Wir wissen ja, wie sehr die Capillaritätsconstanten der Flüssigkeiten von der Temperatur beeinflufst werden; sie

nehmen ab beim Zunehmen derselben, bis sie endlich bei der kritischen Temperatur gleich Null werden. Die Vergleichung der Constanten der verschiedenen Flüssigkeiten bei gleichen Temperaturen (in Bezug auf unsere Thermometerscala) wird daher niemals ein befriedigendes Resultat geben können, weil hierbei sich die Flüssigkeiten nicht in physikalisch vergleichbaren Zuständen befinden würden und zur Förderung unserer Kenntnisse wird stets diejenige Untersuchungsmethode die beste sein, welche den physikalischen Vergleichbarkeiten der experimentellen Daten am genauesten Rechnung trägt.

Im Allgemeinen ist man berechtigt zu behaupten, dafs zwei Flüssigkeiten nur bei ihrer kritischen Temperatur wirklich vergleichbar sein werden, und dafs man daher in jenem Zustand ihre Eigenschaften vergleichen müsse. In dem speciellen Fall der Capillaritätsconstanten läfst sich jedoch dies nicht anwenden, denn, wie schon gesagt, verschwindet in den Flüssigkeiten bei der kritischen Temperatur fast jede Spur von Cohäsion und ihre Steighöhe in Capillarröhren wird gleich Null, während der Meniscus sich ebnet.

Vielleicht könnte man andere Vergleichstemperaturen finden, indem man das Intervall, welches die kritische Temperatur vom absoluten Nullpunkt trennt, in Proportionaltheile theilt, aber diese Methode begegnet in unserem Fall bei ihrer Ausführung sehr ernsten praktischen Schwierigkeiten, welche zu überwinden mir bisher nicht möglich gewesen ist.

Ich habe daher einen anderen Weg versucht. Vom rein theoretischen Gesichtspunkt kann man nicht behaupten, dafs sich Flüssigkeiten bei ihrem Siedepunkt in genau vergleichbaren physikalischen Umständen befinden, denn der Druck, welchen sie mittelst ihrer Dampftensionen zu überwinden haben, ist hier zufällig dem einer Atmosphäre gleich und die Geschwindigkeiten, welche ihre bewegten Theilchen haben, müssen hier dem Gewicht dieser Theilchen umgekehrt pro-

portional sein. Nichtsdestoweniger haben die ausgedehnten Untersuchungen über die Molecularvolumina der Flüssigkeiten bei ihrem Siedepunkt nachgewiesen, dafs unter den Flüssigkeiten bei ihren Siedepunkten eine ausgesprochene Zustandsanalogie und physikalische Vergleichbarkeit besteht, denn unter diesen Umständen und für die verschiedenen Substanzen entspricht einem constanten Unterschied in der Zusammensetzung auch ein sehr nahe constanter Unterschied in den experimentell bestimmten Volumen.

Diese Ueberlegung hat mich bewogen, den Siedepunkt als Vergleichstemperatur zu wählen und die bei dieser Temperatur bestimmten Capillaritätsconstanten mit einander zu vergleichen.

Die einzige praktisch ausführbare directe Bestimmungsmethode besteht in der Anwendung einer U förmigen Röhre mit Schenkeln verschiedener Weite, welche mit einer Flüssigkeit gefüllt in die Dämpfe derselben siedenden Flüssigkeit gehängt wird. Aus der Niveaudifferenz der Flüssigkeit in den beiden Schenkeln kann man mit Leichtigkeit die verschiedenen Capillaritätsconstanten berechnen.

Eine solche U Röhre kann man sich auf zwei Arten ausgeführt denken. Entweder mufs der eine ihrer Schenkel so weit sein, dafs alle Capillarwirkung verschwindet, oder aber müssen beide eng genug sein, um das Gesetz der umgekehrten Proportionalität der Durchmesser und Steighöhen in cylindrischen Röhren als richtig annehmen zu können.

Nur die letztere Methode ist, nach meinen Erfahrungen, zur Bestimmung der Capillaritätsconstanten bei ihrem Siedepunkt geeignet.

Das bei meinen Versuchen angewandte Rohr hat die durch Fig. 1, Taf. I gegebene Form und Gröfse. Bei seiner Ausführung wurde die gröfste Sorgfalt darauf verwandt, die beiden Schenkel genau cylindrisch und von kreisförmigem

Querschnitt zu haben, damit die beiden Menisken bei ihren verschiedenen Stellungen dennoch stets die gleichen Dimensionen beibehalten.

Etwa 50 Röhrenstücke verschiedener Durchmesser wurden durch Verschiebung eines mit der Theilmaschine gemessenen Quecksilberfadens genau auscalibrirt und etwa 7 oder 8 Stücke wurden in allen ihren Punkten genau cylindrisch befunden.

Um die Form ihres Querschnitts zu untersuchen, wurden dieselben in horizontaler Lage vor dem stark vergröfsernden Fernrohr meines Cathetometers befestigt, mit dessen Ocularmikrometer leicht ihr innerer Durchmesser zu bestimmen war. Ich bestimmte denselben nicht in absolutem Mafs, sondern brachte nur die beiden beweglichen parallelen Fäden des Oculars mit den beiden inneren Rändern des Rohrdurchschnitts zur Coïncidenz und beobachtete hierauf, ob bei langsamer Drehung des Glasrohrs um seine horizontale Axe die beiden Fäden dem inneren Kreis stets tangent blieben. Auf diese Weise konnte ich zwei Röhrenstücke verschiedener Weite aussuchen, welche zur Construction der U Röhre dienten.

Durch verschiedene Schwierigkeiten, welche bei der praktischen Ausführung der Messungen hervortraten, wurde ich auf die eigenartige Form des U Rohrs geführt. Nach Füllung desselben mit der zu untersuchenden Flüssigkeit wird es mittelst eines langen Hakens aus dickem Platindraht in einen Glasmantel eingehängt, auf dessen Boden eine kleine Menge derselben Substanz siedet. Um die kleine Röhre ruhig und senkrecht zu erhalten, wird in ihre untere Rundung ein hohler, mit Quecksilber gefüllter Glashaken eingehängt.

Wenn der Condensationsring der Dämpfe über die Oeffnungen der beiden Röhrchen hinausgestiegen war, so wurden dieselben stets von hineinfallenden Flüssigkeitströpfchen verschlossen, wodurch die Menisken in starkes Schwanken

geriethen. Dieser Mifsstand wurde durch die den Röhren gegebene Biegung nach Aufsen und durch Erweiterung der engeren derselben in Form eines kleinen Kugeltrichters leicht beseitigt; denn das sich an der engeren Röhre noch absetzende Tröpfchen wird auf diese Weise durch die ihm von der aus dem Apparat entweichenden erwärmten Luft mitgetheilten Stöfse bald in den weiten Kugelraum des Trichters geworfen.

Dieses sich zu Anfang der Erwärmung absetzende Flüssigkeitströpfchen ist für das gute Gelingen der Messung von nicht geringer Wichtigkeit.

Wird nämlich Anfangs eine der Oeffnungen durch einen kleinen Tropfen verschlossen, so drückt die eingeschlossene sich erwärmende Luft auf die innere Flüssigkeitssäule und hebt sie im anderen Schenkel so hoch in die Höhe, bis der Widerstand dieser Säule genügt, um den oben schliefsenden Tropfen zu durchbrechen und der erwärmten Luft Ausgang zu verschaffen. Hierauf steigt die Flüssigkeitssäule im ersten Schenkel wieder bis zur früheren Höhe, der Tropfen an der Oeffnung schliefst sich wieder und dieselben Erscheinungen wiederholen sich in der angedeuteten Ordnung. Das Resultat derselben ist, dafs die beiden Menisken einige Zeit um ihre Gleichgewichtslage oscilliren, wodurch eine sehr vollständige Benetzung der Röhrenwände erzielt wird, was, wie wir wissen, die erste Bedingung zur Erhaltung genauer Resultate ist.

Ein grofser Vortheil, welchen diese Bestimmungen beim Siedepunkt der Flüssigkeiten bieten, ist, dafs nach einiger Zeit die Menisken der beiden Flüssigkeitssäulen sich in ausschliefslicher Berührung mit ihren eigenen Dämpfen befinden und somit die Einwirkung der Luft auf die Oberflächenschicht der Menisken vermieden ist, durch welche die Steighöhe nicht unbedeutend beeinflufst werden kann. Ich habe nämlich beobachtet, dafs während der ersten 8 bis 10 Minuten des Erhitzens die Niveaudifferenz der Menisken

continuirlich und unregelmäfsig wechselt, während nach einiger Zeit, wenn nämlich die Oberflächenschicht der Menisken verdampft und durch die Dämpfe alle Luft aus den Röhren hinausgetrieben ist, die gegenseitige Stellung der Meniscen stabil und unveränderlich wird, so dafs man die Ablesungen beliebig oft mit stets identischen Resultaten wiederholen kann.

Diesen Umstand bemerkte ich erst einige Zeit nach Beginn meiner Untersuchung und hat mich derselbe bewogen, alle schon angestellten Beobachtungen zu wiederholen, von welchen wirklich einige etwas verschieden ausfielen.

Hieraus erklären sich die Verschiedenheiten zwischen den hier angeführten und einigen in einer vorläufigen Notiz *) angeführten Zahlen.

Da während der ganzen Beobachtungsdauer die Flüssigkeiten sich bei ihrem Siedepunkt befinden, so entwickeln sie leicht kleine Luft- oder Dampfbläschen, welche natürlich sehr störend sind. Um dieselben zu vermeiden, wurden alle Flüssigkeiten direct vor dem Einfüllen in das Versuchsrohr überdestillirt.

Die Berechnung der verschiedenen Capillaritätsconstanten aus der Niveaudifferenz der Menisken ist eine sehr einfache.

Es sei:

a^2 = Steighöhe in einem Rohr von 1 mm Radius;
r = Radius der engeren Röhre;
R = Radius der weiteren Röhre;
h = Niveaudifferenz der Menisken.

Würden die beiden Röhrchen, aus welchen das U Rohr besteht, unverbunden in eine Flüssigkeit getaucht, so würde man beobachten:

H = Steighöhe in der engeren Röhre;
H′ = Steighöhe in der weiteren Röhre.

---

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 15, 2965.

Da aber die Steighöhen den Radien umgekehrt proportional sind, so ergiebt sich :

$$H = \frac{a^2}{r} \text{ und } H' = \frac{a^2}{R}$$

oder auch :

$$h = H - H' = \frac{a^2}{r} - \frac{a^2}{R} = a^2 \frac{R - r}{Rr}$$

und somit :

$$a^2 = h \frac{Rr}{R - r}.$$

Diesem Werthe von a^2 mufs man jedoch noch eine Correction hinzufügen und zwar für das Flüssigkeitsgewicht, welches vom Meniscus über die am tiefsten Punkt der Krümmung tangente Ebene gehoben wird.

Heifsen wir :

P den auf die Flächeneinheit einer Kugeloberfläche vom Radius 1 in Folge der Oberflächenspannung resultirenden Druck; und

s das specifische Gewicht der Flüssigkeit bei t^0,

so ist :

$\frac{P}{s}$ das, was wir mit dem Symbol a^2 ausdrücken.

Unter der Annahme, der Randwinkel sei gleich Null und der Meniskus sei eine Halbkugel, gelangt man (indem man das Gewicht der Halbkugel vom Radius *r* von dem Gewicht des Cylinders von Höhe *r* subtrahirt) zu der einfachen Formel :

$$a^2 = r\left(h + \frac{r}{3}\right)$$

dieselbe wird für $r = 1$:

$$a^2 = h + \frac{1}{3}.$$

Dieses ist das bisher fast allgemein angewandte Correctionsverfahren; dasselbe liefert jedoch ohne Zweifel einen etwas zu grofsen Werth, denn wenn auch für alle benetzen-

den Flüssigkeiten der Randwinkel gleich Null ist, so ist deshalb doch nicht die Höhe des Meniskus stets gleich dem Radius, und der Meniskus wird nur in äufserst seltenen Fällen eine Halbkugel sein. Es ergiebt sich dies aufs evidenteste aus der Ueberlegung, dafs bei ansteigender Temperatur die Curvatur des Meniskus stetig abnimmt, um bei der kritischen Temperatur gleich Null zu werden, ohne dafs jedoch deshalb die Flüssigkeiten bei höheren Temperaturen als diejenige der Umgebung aufhören, die Glaswände vollständig zu benetzen.

Aus diesen Gründen habe ich es vorgezogen, eine empirische Correction einzuführen, die, ohne absolut genau zu sein, sich der Wahrheit gewifs bedeutend mehr nähert, als die bisher gewöhnlich angewandte.

Würde der Meniskus eine Halbkugel bilden, so wäre die Correction, wie gesagt, $= \frac{r}{3}$, es ist dies jedoch fast niemals der Fall und $\frac{r}{3}$ ist ein zu grofser Werth. Würde man hingegen, wie dies Frankenheim gethan hat, die Correction $\frac{f}{3}$, d. h. gleich ein Drittel der wahren Höhe des Meniscus nehmen, so wäre dies ein viel zu kleiner Werth. Es ist dies leicht aus Fig. 2, Taf. I zu ersehen.

Es sei *a b c* der Meniskus in Form eines Kreissegments und *f* seine Höhe.

Die übliche Correction $\frac{r}{3}$ wird durch den Halbkreis *a d b* dargestellt, ist aber offenbar zu grofs; die Correction $\frac{f}{3}$ entspricht auf der Zeichnung dem kleinen Halbkreis *e c n*, ist jedoch zu gering. Der richtige Correctionswerth liegt stets zwischen beiden Werthen $\frac{r}{3}$ und $\frac{f}{3}$ und wird man keinen nennenswerthen Fehler begehen, wenn man aus denselben

das geometrische oder auch das arithmetische Mittel als anzubringende Correction anwendet.

Es sei nun:

H eine gemessene Steighöhe;

H c dieselbe Steighöhe corrigirt für den Meniskus;

so ergiebt sich aus dem Gesagten:

$$H_c = H + \left(\frac{\frac{r}{3} + \frac{f}{3}}{2}\right).$$

Für die Berechnung der Constanten in einer U Röhre gilt, wie oben entwickelt:

$$a^2 = h\left(\frac{R\,r}{R - r}\right),$$

worin:

$$h = H - H'.$$

Es seien nun *m* und *m'* die Correctionen für die Menisken, welche den Höhen H und H' zukommen würden, so folgt:

$$h_c = (H + m) - (H' + m')$$

oder:

$$h_c = H - H' + m - m'.$$

Setzt man nun für H — H' seinen Werth h ein, so ergiebt sich:

$$h_c = h + m - m'.$$

Führt man nun an Stelle von m und m' den oben besprochenen Ausdruck für die Meniskuscorrection ein, so erhalten wir folgende allgemeine Formel, nach welcher alle Beobachtungen zu berechnen sind:

$$a^2 = \frac{R\,r}{R - r}\left(h + \frac{\frac{r}{3} - \frac{R}{3} + \frac{f}{3} - \frac{F}{3}}{2}\right).$$

Man mufs also bei allen Beobachtungen die Höhen der beiden Menisken messen. Da dieselben stets sehr gering sind, so bilden sie selbstverständlich kein günstiges Beobachtungsobject, aber wenn auch die Genauigkeit, mit welcher sie

mefsbar sind, etwas zu wünschen übrig läfst, so werden sie uns dennoch bei ihrer Einführung in die Rechnung eine bedeutend gröfsere Annäherung gestatten, als dies bei der alten Correction $\frac{r}{3}$ möglich war. Uebrigens ist eine geringe Ungenauigkeit in der Messung der Menisken ohne jeden Einflufs auf das Resultat.

In der allgemeinen Formel zur Berechnung von a^2 ist der Factor $\frac{R\,r}{R-r}$ eine Constante, deren Werth nur von der Natur des angewandten Instruments abhängig ist. Dieselbe wurde direct bestimmt durch Abwägen einer Reihe von Quecksilberfäden von genau gemessener Länge.

Dieses Vorgehen war anwendbar, da, wie oben beschrieben, die beiden Röhren genau cylindrisch und von kreisförmigem Querschnitt sind.

Auf diese Weise fand ich :

1) Für den engeren Schenkel :

330,7 mm Quecksilberfaden wogen 1,6127 g ($t = 12^0$).

2) Für den weiteren Schenkel :

204,0 mm Quecksilberfaden wogen 3,6947 g ($t = 12^0$).

Demnach :

$$r = 0{,}3383 \text{ mm}$$
$$R = 0{,}6519 \text{ mm}$$
$$\frac{R\,r}{R-r} = 0{,}7032 = \text{Const.}$$

Bei allen Bestimmungen wurde diese Constante benutzt und die Ausdehnung des Glases, die ja von verschwindend kleinem Einflufs ist, unberücksichtigt gelassen.

Zu den Messungen wurde ein ausgezeichneter, von Herrn Mechaniker F. Miller in Innsbruck construirter Cathetometer angewandt. Dieses Instrument besitzt ein Ocular-

mikrometer, ein sehr breites Objectivglas und hat den Schlitten durch ein Gegengewicht genau balancirt, was die Bewegungen des Fernrohrs ausnehmend leicht, rasch und sicher macht. Ohne dieses Gegengewicht wäre es mir unmöglich gewesen meine Messungen auszuführen, da dieselben sehr rasch vorgenommen werden müssen, um Fehler, welche durch Verdunstung der heifsen Flüssigkeiten entstehen könnten, zu vermeiden. Um diese Fehler auszuschliefsen wurden die Ablesungen stets erst in dem einen, dann in dem anderen und hierauf wieder in dem ersten Schenkel vorgenommen, um der Stabilität der Menisken während der für die drei Ablesungen nöthigen Zeit sicher zu sein. Der Nonius meines Instruments giebt direct 50stel Millimeter.

Neben der von Poisson eingeführten Capillaritätsconstante a^2 gebrauchen die Physiker häufig noch eine andere, welche, wenn s das specifische Gewicht der Flüssigkeit bei t^0 bedeutet, folgende Form hat:

$$\frac{a^2 s}{2}$$

Dieselbe bedeutet das von der Längeneinheit der Contactlinie zwischen Flüssigkeit und fester Wand getragene Flüssigkeitsgewicht.

Die Bestimmung dieser Constante konnte mir keine Schwierigkeiten bieten, da ich aus meinen Untersuchungen über Molecularvolumina die erforderlichen Werthe für eine grofse Anzahl von Flüssigkeiten kenne.

Ich werde mir jedoch erlauben, anstatt dieser Constante eine etwas verschiedene vorzuschlagen. Es sei:

m das Moleculargewicht;

$\frac{m}{s} = v$ das Molecularvolum.

Hat nun $\frac{a^2 s}{2}$ die eben gesagte Bedeutung, so bedeutet hingegen:

$$\frac{{}^1/_2\, a^2 s}{m} = \frac{{}^1/_2\, a^2}{\frac{m}{s}} = \frac{a^2}{2\,v} = N$$

die relative Anzahl der von der Längeneinheit der Contactlinie zwischen Flüssigkeit und fester Wand getragenen Molecule.

Im Folgenden werde ich hauptsächlich diese Constante benutzen, welcher ich das Symbol N gebe, und welche ich der Kürze halber „gehobene Moleculzahl" nennen werde.

Da das Moleculargewicht m eine relativ grofse Zahl, während $\frac{a^2 s}{2}$ stets klein ist, so wird der Werth von $\frac{a^2 s}{2\,m}$ immer durch einen Bruch dargestellt. Um dies zu umgehen, habe ich denselben stets mit 1000 multiplicirt. Also :

$$N = 1000\,\frac{a^2 s}{2\,m}.$$

Die Substanzen, welche bei der vorliegenden Arbeit untersucht wurden, sind dieselben Exemplare, deren Molecularvolumina ich im vorigen Jahre bestimmte. Dieselben wurden alle nochmals nach den seiner Zeit angeführten Methoden gereinigt.

Eine Reihe chemisch reiner, synthetisch dargestellter Säureester wurden dieser Sammlung hinzugefügt und deren genaue Siedepunkte, specifische Gewichte und Molecularvolumina beim Siedepunkt bestimmt.

Alle Thermometerangaben sind mit den vier höchst genauen, seiner Zeit erwähnten Thermometern bestimmt. In allen Fällen waren die Quecksilberfäden ganz im Dampf. Die Barometerangaben sind auf Null reducirt.

Da bisher die Beobachter die Capillaritätsconstanten der Flüssigkeiten stets bei gewöhnlicher Temperatur bestimmt haben, so habe ich, um meine Beobachtungen in irgend welcher Weise mit den ihrigen vergleichen zu können, in allen Fällen erst die Steighöhe bei Zimmertemperatur bestimmt.

Dieselbe variirte während der verschiedenen Monate zwischen 2 und 15°.

Dieses Vorgehen erlaubte mir aufserdem, für alle Flüssigkeiten den mittleren capillaren Depressionscoëfficienten für 1° Temperaturerhöhung zu berechnen.

Vor Beginn der Beobachtungen wurde die kleine U Röhre mit concentrirter Salpetersäure erwärmt und hierauf durch Durchsaugen eines Stroms destillirten Wassers gewaschen.

Nach jedem Versuch wurde sie oftmals mit destillirtem Alkohol gewaschen und hierauf bis zur nächsten Beobachtung mit Alkohol benetzt gelassen.

Vor jedem Gebrauch wurde die Röhre getrocknet, indem ein filtrirter erwärmter Luftstrom durchgesogen wurde.

Beobachtungsmaterial.

Ich vereinige hier nochmals alle im folgenden angewandten Abkürzungen:

h = beobachtete Steighöhe;

h_c = beobachtete Steighöhe für die Menisken corrigirt;

a^2 = Steighöhe in einem Rohre von 1 mm Radius;

f, F = Höhe der beiden Menisken;

D_t, S_t = specifisches Gewicht bei t^0;

$\frac{M}{D} = v$ = Molecularvolum;

$\frac{a^2 s}{2}$ = das von der Längeneinheit der Contactlinie getragene Flüssigkeitsgewicht;

$\frac{\frac{a^2 s}{2}}{m} = \frac{a^2}{2v}$ = gehobene relative Moleculanzahl;

$$N = 1000 \frac{a^2}{2v}.$$

1) *Wasser*, H_2O.

$t = 8{,}9^0$.

h =	2,156 cm;	2,156 cm
	2,156 „	2,155 „
	2,155 „	2,156 „
	2,155 „	2,155 „

Mit der Frankenheim'schen Meniscuscorrection:

$$h_c = 2,146$$

$$a^2 = 15,090.$$

Mittelst der Formel Frankenheim's:

$$15,336 - 0,02751\ t - 0,000014\ t^2$$

berechnet sich für 8,9°:

$$a^2 = 15,090.$$

2) *Hexan*, C_6H_{14}, normal.

$t = 68,1$; $B_0 = 751,3$; $S_{68/1} = 0,6142$; $\frac{M}{D} = 139,72.$

Kalt: t = 2,1°.

$h = 0,885$; $0,885$; $0,886$ cm;

$f = 0,30$ mm; $F = 0,51$ mm;

$h_c = 0,877$; $a^2 = 6,167$;

beim Siedepunkt:

$h = 0,650$; $0,650$; $0,651$; $0,650$ cm;

$f = 0,26$ mm; $F = 0,48$ mm;

$h_c = 0,642$; $a^2 = 4,514$; $\frac{a^2 s}{2} = 1,386$;

$N = 16,1.$

3) *Diisobutyl*, *Octan*, C_8H_{18}.

$t = 107,4$; $B_0 = 751,2$; $S_{107/4} = 0,6166$; $\frac{M}{D} = 184,49.$

Kalt: t = 6,2°.

$h = 0,890$; $0,890$; $0,891$ cm;

$f = 0,30$ mm; $F = 0,53$ mm;

$h_c = 0,881$; $a^2 = 6,195$;

beim Siedepunkt:

$h = 0,565$; $0,565$; $0,564$; $0,567$ cm;

$f = 0,25$ mm; $F = 0,47$ mm;

$h_c = 0,556$; $a^2 = 3,909$; $\frac{a^2 s}{2} = 1,205.$

$N = 10,5.$

4) *Diisoamyl*, *Decan*, $C_{10}H_{22}$.

$t = 159,1$; $B_0 = 751,1$; $S_{159} = 0,6126$; $\frac{M}{D} = 231,31.$

Kalt: t = 2,6°.

$h = 0,951$; $0,951$; $0,949$; $0,949$ cm;

$f = 0,28$ mm; $F = 0,58$;

$h_c = 0,939$; $a^2 = 6,603$;

beim Siedepunkt :

$h = 0{,}517;\quad 0{,}518;\quad 0{,}519;\quad 0{,}518$ cm;

$f = 0{,}22$ mm; $F = 0{,}45$ mm;

$h_c = 0{,}509;\quad a^2 = 3{,}579;\quad \frac{a^2 s}{2} = 1{,}096.$

$N = 7{,}7.$

5) *Amylen*, C_5H_{10}.

$t = 36{,}8;\quad B_0 = 752{,}7;\quad S_{36,8} = 0{,}6353;\quad \frac{M}{D} = 109{,}95.$

Kalt : $t = 4{,}3^0$.

$h = 0{,}825;\quad 0{,}825;\quad 0{,}826;\quad 0{,}826$ cm;

$f = 0{,}29$ mm; $F = 0{,}48$ mm;

$h_c = 0{,}816;\quad a^2 = 5{,}738.$

Mendelejeff findet : $a^2 = 5{,}380$ für $t = 16{,}5^0$;

beim Siedepunkt :

$h = 0{,}697;\quad 0{,}698;\quad 0{,}698;\quad 0{,}697;\quad 0{,}699$ cm;

$f = 0{,}20$ mm; $F = 0{,}42$ mm;

$h_c = 0{,}690;\quad a^2 = 4{,}852;\quad \frac{a^2 s}{2} = 1{,}541.$

$N = 22.$

6) *Caprylen*, C_8H_{16}.

$t = 124{,}6;\quad B_0 = 769{,}6;\quad S_{124,6} = 0{,}6306;\quad \frac{M}{D} = 177{,}22.$

Kalt : $t = 2^0$.

$h = 0{,}962;\quad 0{,}962;\quad 0{,}963$ cm;

$f = 0{,}31$ mm; $F = 0{,}55$ mm;

$h_c = 0{,}953;\quad a^2 = 6{,}701;$

beim Siedepunkt :

$h = 0{,}589;\quad 0{,}589;\quad 0{,}591;\quad 0{,}590$ cm;

$f = 0{,}24$ mm; $F = 0{,}50$ mm;

$h_c = 0{,}581;\quad a^2 = 4{,}080;\quad \frac{a^2 s}{2} = 1{,}286.$

$N = 11{,}5.$

7) *Diallyl*, C_6H_{10}.

$t = 58{,}4;\quad B_0 = 751{,}8;\quad S_{58,4} = 0{,}6503;\quad \frac{M}{D} = 125{,}82.$

Kalt : $t = 4{,}1^0$.

$h = 0{,}853;\quad 0{,}853;\quad 0{,}854$ cm;

$f = 0{,}28$ mm; $F = 0{,}46$ mm;

$h_c = 0{,}844;\quad a^2 = 5{,}935;$

beim Siedepunkt :

$h = 0{,}666;\quad 0{,}668;\quad 0{,}667;\quad 0{,}666$ cm;

$f = 0{,}20$ mm; $F = 0{,}40$ mm;

$h_c = 0{,}658;\quad a^2 = 4{,}627;\quad \frac{a^2 s}{2} = 1{,}504.$

$N = 18{,}3.$

8) *Benzol*, C_6H_6.

$t = 79{,}9;\quad B_0 = 764{,}1;\quad S_{79,9} = 0{,}8111;\quad \frac{M}{D} = 95{,}94.$

Kalt : $t = 6{,}7.$

$h = 1{,}000;\quad 1{,}000$ cm;

$f = 0{,}28$ mm; $F = 0{,}54$ mm;

$h_c = 0{,}991;\quad a^2 = 6{,}968.$

Mendelejeff findet : $a^2 = 6{,}817$ für $t = 15^0$;

beim Siedepunkt :

$h = 0{,}754;\quad 0{,}754;\quad 0{,}753;\quad 0{,}754$ cm;

$f = 0{,}23$ mm; $F = 0{,}43$ mm;

$h_c = 0{,}746;\quad a^2 = 5{,}245;\quad \frac{a^2 s}{2} = 2{,}127.$

$N = 27{,}3.$

9) *Toluol*, C_7H_8.

$t = 109{,}8;\quad B_0 = 759{,}4;\quad S_{109,8} = 0{,}7780;\quad \frac{M}{D} = 117{,}97.$

Kalt : $t = 5{,}8^0.$

$h = 0{,}999;\quad 0{,}999$ cm;

$f = 0{,}30$ mm; $F = 0{,}54$ mm;

$h_c = 0{,}990;\quad a^2 = 6{,}961.$

Mendelejeff findet : $a^2 = 6{,}654;\quad t = 15^0$;

beim Siedepunkt :

$h = 0{,}684;\quad 0{,}686;\quad 0{,}684;\quad 0{,}684$ cm;

$f = 0{,}24$ mm; $F = 0{,}48$ mm;

$h_c = 0{,}675;\quad a^2 = 4{,}746;\quad \frac{a^2 s}{2} = 1{,}846.$

$N = 20{,}1.$

10) *Xylol*, C_8H_{10}, fast ganz 1, 2 (ortho).

$t = 141{,}1;\quad B_0 = 756{,}2;\quad S_{141} = 0{,}7559;\quad \frac{M}{D} = 139{,}91.$

Kalt : $t = 5{,}9^0.$

$h = 1{,}012;\quad 1{,}010;\quad 1{,}010;\quad 1{,}011$ cm;

$f = 0{,}29$ mm; $F = 0{,}57$ mm;

$h_c = 1{,}001;\quad a^2 = 7{,}039;$

beim Siedepunkt :

$h = 0,638; \quad 0,640; \quad 0,637; \quad 0,641$ cm;

$f = 0,23$ mm; $F = 0,47$ mm;

$h_c = 0,631; \quad a^2 = 4,437; \quad \frac{a^2 s}{2} = 1,677.$

$N = 16,0.$

11) *Xylol*, C_8H_{10}, 1,3 (meta).

$t = 139,2; \quad B_0 = 759,7; \quad S_{139} = 0,7571; \quad \frac{M}{D} = 139,67.$

Kalt : $t = 4^0$.

$h = 1,010; \quad 1,011; \quad 1,011$ cm;

$f = 0,30$ mm; $F = 0,56$ mm;

$h_c = 1,001; \quad a^2 = 7,039.$

Mendelejeff findet : $a^2 = 6,626$ für $t = 15^0$;

beim Siedepunkt :

$h = 0,636; \quad 0,641; \quad 0,641; \quad 0,642$ cm;

$f = 0,24$ mm; $F = 0,53$ mm;

$h_c = 0,631; \quad a^2 = 4,437; \quad \frac{a^2 s}{2} = 1,679.$

$N = 15,9.$

12) *Xylol*, C_8H_{10}, fast ganz 1,4 (para).

$t = 138,1; \quad B_0 = 761,2; \quad S_{138} = 0,7543; \quad \frac{M}{D} = 144,20.$

Kalt : $t = 4^0$.

$h = 1,003; \quad 1,003$ cm;

$f = 0,30$ mm; $F = 0,56$ mm;

$h_c = 0,994; \quad a^2 = 6,990;$

beim Siedepunkt :

$h = 0,637; \quad 0,638; \quad 0,638; \quad 0,639$ cm;

$f = 0,23$ mm; $F = 0,52$ mm;

$h_c = 0,630; \quad a^2 = 4,430; \quad \frac{a^2 s}{2} = 1,670.$

$N = 15,8.$

13) *Aethylbenzol*, C_8H_{10}.

$t = 135,9; \quad B_0 = 738,1; \quad S_{135,9} = 0,7611; \quad \frac{M}{D} = 138,95.$

Kalt : $t = 4,5^0$.

$h = 1,018; \quad 1,019; \quad 1,018$ cm;

$f = 0,30$ mm; $F = 0,54$ mm;

$h_c = 1,010; \quad a^2 = 7,102;$

beim Siedepunkt :

$h = 0,649; \quad 0,649; \quad 0,650; \quad 0,649$ cm;

$f = 0,220$ mm; $F = 0,48$ mm;

$h_c = 0{,}640; \quad a^2 = 4{,}495; \quad \frac{a^2 s}{2} = 1{,}710.$

$N = 16{,}2.$

14) *Propylbenzol*, C_9H_{12}, normal.

$t = 158{,}7; \quad B_0 = 750; \quad S_{158,7} = 0{,}7399; \quad \frac{M}{D} = 161{,}82.$

Kalt : $t = 4{,}5^0$.

$h = 1{,}024; \quad 1{,}025; \quad 1{,}023$ cm;

$f = 0{,}31$ mm; $F = 0{,}55$ mm;

$h_c = 1{,}015; \quad a^2 = 7{,}137;$

beim Siedepunkt :

$h = 0{,}610; \quad 0{,}607; \quad 0{,}609; \quad 0{,}608$ cm;

$f = 0{,}25$ mm; $F = 0{,}45$ mm;

$h_c = 0{,}600; \quad a^2 = 4{,}219; \quad \frac{a^2 s}{2} = 1{,}561.$

$N = 13{,}0.$

15) *Aethyltoluol*, para, C_9H_{12}.

$t = 161{,}8; \quad B_0 = 761{,}3; \quad S_{161,8} = 0{,}7393; \quad \frac{M}{D} = 161{,}95.$

Kalt : $t = 4{,}5^0$.

$h = 1{,}017; \quad 1{,}017$ cm;

$f = 0{,}28$ mm; $F = 0{,}50$ mm;

$h_c = 1{,}008; \quad a^2 = 7{,}088;$

beim Siedepunkt :

$h = 0{,}602; \quad 0{,}603; \quad 0{,}603; \quad 0{,}604$ cm;

$f = 0{,}24$ mm; $F = 0{,}42$ mm;

$h_c = 0{,}59; \quad a^2 = 4{,}184; \quad \frac{a^2 s}{2} = 1{,}546.$

$N = 12{,}9.$

16) *Mesitylen*, C_9H_{12}.

$t = 165; \quad B_0 = 762; \quad S_{165} = 0{,}7372; \quad \frac{M}{D} = 162{,}40.$

Kalt : $t = 4{,}5^0$.

$h = 1{,}009; \quad 1{,}010; \quad 1{,}009$ cm;

$f = 0{,}28$ mm; $F = 0{,}52$ mm;

$h_c = 1{,}00; \quad a^2 = 7{,}032;$

beim Siedepunkt :

$h = 0{,}589; \quad 0{,}589; \quad 0{,}590; \quad 0{,}589$ cm;

$f = 0{,}24$ mm; $F = 0{,}43$ mm;

$h_c = 0{,}581; \quad a^2 = 4{,}085; \quad \frac{a^2 s}{2} = 1{,}506.$

$N = 12{,}6.$

17) *Cymol*, $C_{10}H_{14}$.

$t = 176,2$; $B_0 = 769,3$; $S_{176} = 0,7248$; $\frac{M}{D} = 184,46$.

Kalt : $t = 3,4^0$.

$h = 1,008$; $1,006$; $1,006$ cm;

$f = 0,31$ mm; $F = 0,57$ mm;

$h_c = 0,998$; $a^2 = 7,018$;

Mendelejeff findet : $a^2 = 6,586$; $t = 15,7^0$;

beim Siedepunkt :

$h = 0,554$; $0,555$; $0,554$ cm;

$f = 0,22$ mm; $F = 0,49$ mm;

$h_c = 0,546$; $a^2 = 3,839$; $\frac{a^2 s}{2} = 1,391$.

$N = 10,4$.

18) *Methylalkohol*, CH_3OH.

$t = 64,2$; $B_0 = 755,8$; $S_{64} = 0,7475$; $\frac{M}{D} = 42,71$.

Kalt : $t = 7,3^0$.

$h = 0,864$; $0,864$; $0,866$; $0,864$ cm;

$f = 0,33$ mm; $F = 0,56$ mm;

$h_c = 0,855$; $a^2 = 6,012$.

Mendelejeff findet : $a^2 = 6,016$; $t = 15^0$;

beim Siedepunkt :

$h = 0,738$; $0,734$; $0,736$; $0,736$ cm;

$f = 0,28$ mm; $F = 0,47$ mm;

$h_c = 0,726$; $a^2 = 5,107$; $\frac{a^2 s}{2} = 1,909$.

$N = 59,8$.

19) *Aethylalkohol*, C_2H_5OH.

$t = 78$; $B_0 = 755,7$; $S_{78} = 0,7381$; $\frac{M}{D} = 62,18$.

Kalt : $t = 5,5^0$.

$h = 0,856$; $0,856$; $0,856$ cm;

$f = 0,32$ mm; $F = 0,51$ mm;

$h_c = 0,847$; $a^2 = 5,956$;

Mendelejeff findet : $a^2 = 5,944$ für $t = 15^0$;

beim Siedepunkt :

$h = 0,690$; $0,691$; $0,690$ cm;

$f = 0,26$ mm; $F = 0,45$ mm;

$h_c = 0,680$; $a^2 = 4,782$; $\frac{a^2 s}{2} = 1,765$.

$N = 38,4$.

Mit der Interpolationsformel Frankenheim's:

$$6{,}05 - 0{,}0116\ t - 0{,}000051\ t^2$$

berechnet sich: $a^2 = 4{,}83$ für $t = 78^0$, während ich finde: $a^2 = 4{,}78$; Frankenheim's Alkohol hatte das specifische Gewicht bei $0^0 = 0{,}8258$ und enthielt gewifs viel Wasser.

20) *Propylalkohol*, C_3H_7OH.

$t = 97{,}1$; $B_0 = 752{,}2$; $S_{97} = 0{,}7365$; $\frac{M}{D} = 81{,}28$.

Kalt: $t = 5{,}8^0$.

$h = 0{,}894$; $0{,}894$ cm;

$f = 0{,}30$ mm; $F = 0{,}54$ mm;

$h_c = 0{,}885$; $a^2 = 6{,}223$;

beim Siedepunkt:

$h = 0{,}680$; $0{,}680$; $0{,}681$; $0{,}681$ cm;

$f = 0{,}22$ mm; $F = 0{,}46$ mm;

$h_c = 0{,}671$; $a^2 = 4{,}718$; $\frac{a^2 s}{2} = 1{,}762$.

$N = 29$.

21) *Isopropylalkohol*, C_3H_7OH.

$t = 81{,}3$; $B_0 = 753{,}4$; $S_{81} = 0{,}7329$; $\frac{M}{D} = 81{,}69$.

Kalt: $t = 6^0$.

$h = 0{,}830$; $0{,}831$; $0{,}830$ cm;

$f = 0{,}31$ mm; $F = 0{,}55$ mm;

$h_c = 0{,}822$; $a^2 = 5{,}780$;

beim Siedepunkt:

$h = 0{,}660$; $0{,}661$; $0{,}660$ cm;

$f = 0{,}27$ mm; $F = 0{,}46$ mm;

$h_c = 0{,}653$; $a^2 = 4{,}592$; $\frac{a^2 s}{2} = 1{,}702$.

$N = 28{,}2$.

22) *Isobutylalkohol*, C_4H_9OH.

$t = 106{,}4$; $B_0 = 753{,}6$; $S_{106/4} = 0{,}7265$; $\frac{M}{D} = 101{,}63$.

Kalt: $t = 6{,}3^0$.

$h = 0{,}871$; $0{,}871$; $0{,}870$ cm;

$f = 0{,}30$ mm; $F = 0{,}55$ mm;

$h_c = 0{,}862$; $a^2 = 6{,}061$;

beim Siedepunkt:

$h = 0{,}635$; $0{,}636$; $0{,}636$; $0{,}636$ cm;

$f = 0{,}22$ mm; $F = 0{,}40$ mm;

$h_c = 0{,}628$; $a^2 = 4{,}416$; $\frac{a^2 s}{2} = 1{,}604$.

$N = 21{,}7$.

23) *Isoamylalkohol*, $C_5H_{11}OH$.

$t = 131,4$; $B_0 = 767,9$; $S_{131,4} = 0,7154$; $\frac{M}{D} = 122,74$.

Kalt : $t = 4,6^0$.

$h = 0,894$; $0,894$; $0,893$ cm;

$f = 0,31$ mm; $F = 0,54$ mm;

$h_c = 0,885$; $a^2 = 6,223$;

Mendelejeff findet : $a^2 = 6,006$ für $t = 15^0$;

beim Siedepunkt :

$h = 0,619$; $0,618$; $0,618$; $0,618$ cm;

$f = 0,23$ mm; $F = 0,46$ mm;

$h_c = 0,610$; $a^2 = 4,289$; $\frac{a^2 s}{2} = 1,534$.

$N = 17,4$.

24) *Dimethyläthylcarbinol*, $C_5H_{11}OH$.

$t = 120$; $B_0 = 763,2$; $S_{102} = 0,7241$; $\frac{M}{D} = 121,26$.

Kalt : $t = 3,9^0$.

$h = 0,855$; $0,855$; $0,854$ cm;

$f = 0,31$ mm; $F = 0,53$ mm;

$h_c = 0,846$; $a^2 = 5,949$;

beim Siedepunkt :

$h = 0,618$; $0,616$; $0,618$; $0,618$ cm;

$f = 0,26$ mm; $F = 0,46$ mm;

$h_c = 0,609$; $a^2 = 4,283$; $\frac{a^2 s}{2} = 1,550$.

$N = 17,6$.

25) *Allylalkohol*, C_3H_5OH.

$t = 96,4$; $B_0 = 753,4$; $S_{96,4} = 0,7809$; $\frac{M}{D} = 74,10$.

Kalt : $t = 4,2^0$.

$h = 0,922$; $0,921$; $0,922$ cm;

$f = 0,30$ mm; $F = 0,51$ mm;

$h_c = 0,913$; $a^2 = 6,429$;

beim Siedepunkt :

$h = 0,721$; $0,720$; $0,720$; $0,721$ cm;

$f = 0,26$ mm; $F = 0,47$ mm;

$h_c = 0,712$; $a^2 = 5,006$; $\frac{a^2 s}{2} = 1,955$.

$N = 33,8$.

26) *Chloroform*, $CHCl_3$.

$t = 60,6$; $B_0 = 753,4$; $S_{60,6} = 1,4081$; $\frac{M}{D} = 84,56$.

Kalt : $t = 8^0$.

$h = 0{,}559$; $0{,}559$; $0{,}560$ cm;

$f = 0{,}31$ mm; $F = 0{,}55$ mm;

$h_c = 0{,}551$; $a^2 = 3{,}874$;

beim Siedepunkt :

$h = 0{,}458$; $0{,}457$; $0{,}455$; $0{,}456$ cm;

$f = 0{,}25$ mm; $F = 0{,}47$ mm;

$h_c = 0{,}448$; $a^2 = 3{,}150$; $\frac{a^2 s}{2} = 2{,}210$.

$N = 18{,}6$.

27) *Tetrachlorkohlenstoff*, CCl_4.

$t = 75{,}2$; $B_0 = 751{,}4$; $S_{75,2} = 1{,}4802$; $\frac{M}{D} = 103{,}66$.

Kalt : $t = 7{,}4^0$.

$h = 0{,}521$; $0{,}521$ cm;

$f = 0{,}31$ mm; $F = 0{,}53$ mm;

$h_c = 0{,}512$; $a^2 = 3{,}600$;

beim Siedepunkt :

$h = 0{,}400$; $0{,}400$; $0{,}402$; $0{,}403$ cm;

$f = 0{,}24$ mm; $F = 0{,}44$ mm;

$h_c = 0{,}392$; $a^2 = 2{,}756$; $\frac{a^2 s}{2} = 2{,}040$;

$N = 13{,}3$.

28) *Aethylenchlorid*, $C_2H_4Cl_2$.

$t = 83{,}3$; $B_0 = 753{,}4$; $S_{83} = 1{,}1576$; $\frac{M}{D} = 85{,}24$.

Kalt : $t = 8^0$.

$h = 0{,}791$; $0{,}791$; $0{,}790$ cm;

$f = 0{,}31$ mm; $F = 0{,}52$ mm;

$h_c = 0{,}782$; $a^2 = 5{,}499$;

beim Siedepunkt :

$h = 0{,}605$; $0{,}606$; $0{,}606$ cm;

$f = 0{,}23$ mm; $F = 0{,}46$ mm;

$h_c = 0{,}597$; $a^2 = 4{,}198$; $\frac{a^2 s}{2} = 2{,}429$.

$N = 24{,}6$.

29) *Aethylidenchlorid*, $C_2H_4Cl_2$.

$t = 57$; $B_0 = 757{,}1$; $S_{57} = 1{,}1141$; $\frac{M}{D} = 88{,}56$;

beim Siedepunkt :

$h = 0{,}532$; $0{,}532$; $0{,}531$ cm;

$f = 0{,}28$ mm; $F = 0{,}46$ mm;

$h_c = 0{,}524; \quad a^2 = 3{,}684; \quad \frac{a^2 s}{2} = 2{,}052.$

$N = 20{,}8.$

30) *Propylchlorid*, C_3H_7Cl.

$t = 47; \quad B_0 = 765{,}2; \quad S_{47} = 0{,}8561; \quad \frac{M}{D} = 91{,}43.$

Kalt : $t = 5{,}6^0$.

$h = 0{,}766; \quad 0{,}765; \quad 0{,}766$ cm;

$f = 0{,}29$ mm; $F = 0{,}51$ mm;

$h_c = 0{,}758; \quad a^2 = 5{,}330;$

beim Siedepunkt :

$h = 0{,}628; \quad 0{,}627; \quad 0{,}628; \quad 0{,}628$ cm;

$f = 0{,}26$ mm; $F = 0{,}46$ mm;

$h_c = 0{,}620; \quad a^2 = 4{,}359; \quad \frac{a^2 s}{2} = 1{,}866;$

$N = 23{,}8.$

31) *Aceton*, C_3H_6O.

$t = 56{,}1; \quad B_0 = 75{,}42; \quad S_{56} = 0{,}7506; \quad \frac{M}{D} = 77{,}08.$

Kalt : $t = 5^0$.

$h = 0{,}919; \quad 0{,}919$ cm;

$f = 0{,}30$ mm; $F = 0{,}54$ mm;

$h_c = 0{,}910; \quad a^2 = 6{,}389;$

Mendelejeff findet : $a^2 = 6{,}133$ für $t = 15^0$;

beim Siedepunkt :

$h = 0{,}748; \quad 0{,}745; \quad 0{,}746$ cm;

$f = 0{,}27$ mm; $F = 0{,}48$ mm;

$h_c = 0{,}738; \quad a^2 = 5{,}189; \quad \frac{a^2 s}{2} = 1{,}947.$

$N = 33{,}6.$

32) *Paraldehyd*, $C_6H_{12}O_3$.

$t = 124{,}1; \quad B_0 = 751{,}4; \quad S_{124} = 0{,}8737; \quad \frac{M}{D} = 150{,}74.$

Kalt : $t = 5^0$.

$h = 0{,}811; \quad 0{,}810; \quad 0{,}811$ cm;

$f = 0{,}28$ mm; $F = 0{,}51$ mm;

$h_c = 0{,}810; \quad a^2 = 5{,}632;$

beim Siedepunkt :

$h = 0{,}510; \quad 0{,}511; \quad 0{,}509; \quad 0{,}511$ cm;

$f = 0{,}25$ mm; $F = 0{,}45$ mm;

$h_c = 0{,}502; \quad a^2 = 3{,}530; \quad \frac{a^2 s}{2} = 1{,}542.$

$N = 11{,}7.$

33) *Diäthylacetal*, $C_6H_{14}O_2$.

t = 103,2; B_0 = 752,8; S_{103} = 0,7363; $\frac{M}{D}$ = 159,90.

Kalt : t = 4,5°.

h = 0,808; 0,807; 0,807 cm;
f = 0,30 mm; F = 0,51 mm;
h_c = 0,798; a^2 = 5,611;

beim Siedepunkt :

h = 0,529; 0,527; 0,528; 0,528 cm;
f = 0,25 mm; F = 0,46 mm;
h_c = 0,520; a^2 = 3,656; $\frac{a^2 s}{2}$ = 1,346.

N = 11,4.

34) *Dimethylacetal*, $C_4H_{10}O_2$.

t = 63; B_0 = 754,6; S_{63} = 0,8013; $\frac{M}{D}$ = 110,81.

Kalt : t = 4°.

h = 0,786; 0,786 cm;
f = 0,29 mm; F = 0,51 mm;
h_c = 0,777; a^2 = 5,464;

beim Siedepunkt :

h = 0,590; 0,591; 0,591; 0,592 cm;
f = 0,25 mm; F = 0,47 mm;
h_c = 0,582; a^2 = 4,092; $\frac{a^2 s}{2}$ = 1,639.

N = 18,4.

35) *Diäthyläther*, $C_4H_{10}O$.

Molecularvolum :

t = 34,6; B_0 = 762.

V_4 = 7,6568
P = 5,3221
$D_4^{34,6}$ = 0,6950
$\frac{M}{D}$ = 106,24.

Kalt : t = 5,8°.

h = 0,747; 0,747 cm;
f = 0,30 mm; F = 0,54 mm;
h_c = 0,738; a^2 = 5,189;

beim Siedepunkt :

h = 0,654; 0,652; 0,652; 0,653 cm;
f = 0,26 mm; F = 0,48 mm;
h_c = 0,643; a^2 = 4,521; $\frac{a^2 s}{2}$ = 1,571.

N = 21,3.

Frankenheim's Formel :

$$5{,}400 - 0{,}524\,t$$

ergiebt : $a^2 = 4{,}522$ für $t = 34{,}6$.

36) *Aethylformiat,* $C_3H_6O_2$.

$t = 53{,}6$; $B_0 = 757{,}3$; $S_{53,6} = 0{,}8730$; $\frac{M}{D} = 84{,}57$.

Kalt : $t = 5{,}2^0$.

$h = 0{,}800$; $0{,}800$; $0{,}800$ cm;
$f = 0{,}29$ mm; $F = 0{,}51$ mm;
$h_c = 0{,}791$; $a^2 = 5{,}562$;

beim Siedepunkt :

$h = 0{,}653$; $0{,}652$; $0{,}652$; $0{,}651$ cm;
$f = 0{,}26$ mm; $F = 0{,}46$ mm;
$h_c = 0{,}644$; $a^2 = 4{,}528$; $\frac{a^2 s}{2} = 1{,}976$.
$N = 26{,}8$.

37) *Propylformiat,* $C_4H_8O_2$.

Molecularvolum :

$t = 82{,}5$; $83{,}5$; $B_0 = 763$.
$V_4 = 7{,}6756$
$P = 6{,}1980$
$D^{83}_4 = 0{,}8075$
$\frac{M}{D} = 108{,}73$.

Kalt : $t = 10^0$.

$h = 0{,}840$; $0{,}840$; $0{,}841$ cm;
$f = 0{,}30$ mm; $F = 0{,}51$ mm;
$h_c = 0{,}832$; $a^2 = 5{,}850$;

beim Siedepunkt :

$h = 0{,}644$; $0{,}645$; $0{,}645$; $0{,}646$ cm;
$f = 0{,}25$ mm; $F = 0{,}46$ mm;
$h_c = 0{,}638$; $a^2 = 4{,}486$; $\frac{a^2 s}{2} = 1{,}811$;
$N = 20{,}6$.

38) *Isobutylformiat,* $C_5H_{10}O_2$.

$t = 98{,}5$; $B_0 = 747{,}5$; $S_{98,5} = 0{,}7784$; $\frac{M}{D} = 130{,}74$

Kalt : $t = 5{,}2^0$.

$h = 0{,}843$; $0{,}845$; $0{,}843$ cm;
$f = 0{,}30$ mm; $F = 0{,}53$ mm;
$h_c = 0{,}835$; $a^2 = 5{,}871$;

beim Siedepunkt :

$h = 0,600;\ 0,598;\ 0,598;\ 0,599$ cm;
$f = 0,25$ mm; $F = 0,46$ mm;
$h_c = 0,590;\quad a^2 = 4,149;\quad \frac{a^2 s}{2} = 1,615.$
$N = 15,8.$

39) *Isoamylformiat*, $C_6H_{12}O_2$.

$t = 123,5;\ B_0 = 747,7;\ S_{123,5} = 0,7554;\ \frac{M}{D} = 153,21.$

Kalt : $t = 5,2^0$.
$h = 0,868;\ 0,868$ cm;
$f = 0,31$ mm; $F = 0,50$ mm;
$h_c = 0,859;\quad a^2 = 6,041;$
Mendelejeff findet : $a^2 = 5,929$ für $t = 10,8^0$;
beim Siedepunkt :
$h = 0,586;\ 0,585;\ 0,587;\ 0,585$ cm;
$f = 0,25$ mm; $F = 0,47$ mm;
$h_c = 0,578;\quad a^2 = 4,064;\quad \frac{a^2 s}{2} = 1,540.$
$N = 13,3.$

40) *Methylacetat*, $C_3H_6O_2$.

$t = 55,3;\ B_0 = 759,2;\ S_{55,3} = 0,8825;\ \frac{M}{D} = 83,66.$

Kalt : $t = 7^0$.
$h = 0,827;\ 0,828;\ 0,828$ cm;
$f = 0,29$ mm; $F = 0,51$ mm;
$h_c = 0,819;\quad a^2 = 5,759;$
beim Siedepunkt :
$h = 0,656;\ 0,657;\ 0,655;\ 0,657$ cm;
$f = 0,25$ mm; $F = 0,43$ mm;
$h_c = 0,648;\quad a^2 = 4,556;\quad \frac{a^2 s}{2} = 2,010.$
$N = 27,2.$

41) *Aethylacetat*, $C_4H_8O_2$.

$t = 75,5;\ B_0 = 755,2;\ S_{75,5} = 0,7300;\ \frac{M}{D} = 105,70.$

Kalt : $t = 6,3^0$.
$h = 0,824;\ 0,825;\ 0,826$ cm;
$f = 0,29$ mm; $F = 0,51$ mm;
$h_c = 0,816;\quad a^2 = 5,738;$
Mendelejeff findet : $a^2 = 5,684$ für $t = 10,4^0$;
beim Siedepunkt :
$h = 0,622;\ 0,623;\ 0,622;\ 0,622$ cm;
$f = 0,24$ mm; $F = 0,46$ mm;

$h_c = 0{,}614: \quad a^2 = 4{,}268; \quad \frac{a^2 s}{2} = 1{,}771.$

$N = 20{,}2.$

42) *Propylacetat,* $C_5H_{10}O_2$.

$t = 102{,}5; \quad B_0 = 760{,}2; \quad S_{102'5} = 0{,}7916; \quad \frac{M}{D} = 128{,}56.$

Kalt : $t = 6{,}1^0$.

$h = 0{,}844; \quad 0{,}846; \quad 0{,}845$ cm;

$f = 0{,}29$ mm; $F = 0{,}52$ mm;

$h_c = 0{,}836; \quad a^2 = 5{,}878;$

beim Siedepunkt :

$h = 0{,}580; \quad 0{,}580; \quad 0{,}579$ cm;

$f = 0{,}24$ mm; $F = 0{,}44$ mm;

$h_c = 0{,}572; \quad a^2 = 4{,}022; \quad \frac{a^2 s}{2} = 1{,}592.$

$N = 15{,}6.$

43) *Isobutylacetat,* $C_6H_{12}O_2$.

$t = 112{,}8; \quad B_0 = 760{,}3; \quad S_{112'8} = 0{,}7589; \quad \frac{M}{D} = 150{,}51.$

Kalt : $t = 6^0$.

$h = 0{,}840; \quad 0{,}841; \quad 0{,}840$ cm;

$f = 0{,}29$ mm; $F = 0{,}52$ mm;

$h_c = 0{,}831; \quad a^2 = 5{,}843;$

beim Siedepunkt :

$h = 0{,}565; \quad 0{,}566; \quad 0{,}566; \quad 0{,}567$ cm;

$f = 0{,}25$ mm; $F = 0{,}45$ mm;

$h_c = 0{,}558; \quad a^2 = 3{,}923; \quad \frac{a^2 s}{2} = 1{,}489.$

$N = 12{,}8.$

44) *Isoamylacetat,* $C_7H_{14}O_2$.

$t = 138{,}9; \quad B_0 = 758{,}2; \quad S_{138'9} = 0{,}7429; \quad \frac{M}{D} = 174{,}59.$

Kalt : $t = 4{,}2^0$.

$h = 0{,}870; \quad 0{,}870; \quad 0{,}869$ cm;

$f = 0{,}29$ mm; $F = 0{,}52$ mm;

$h_c = 0{,}861; \quad a^2 = 6{,}054;$

Mendelejeff findet : $a^2 = 5{,}959$ für $t = 10{,}8^0$;

beim Siedepunkt :

$h = 0{,}537; \quad 0{,}535; \quad 0{,}537; \quad 0{,}537$ cm;

$f = 0{,}25$ mm; $F = 0{,}45$ mm;

$h_c = 0{,}529; \quad a^2 = 3{,}720; \quad \frac{a^2 s}{2} = 1{,}381.$

$N = 10{,}6.$

45) *Methylpropionat,* $C_4H_8O_2$.

t = 79,5; B_0 = 757,1; $S_{79,5}$ = 0,8422; $\frac{M}{D}$ = 104,24.

Kalt : t = 4,4°.

h = 0,844; 0,845; 0,845 cm;

f = 0,30 mm; F = 0,51 mm;

h_c = 0,836; a^2 = 5,878;

beim Siedepunkt :

h = 0,618; 0,618; 0,617; 0,618 cm;

f = 0,24 mm; F = 0,46 mm;

h_c = 0,610; a^2 = 4,289; $\frac{a^2 s}{2}$ = 1,806.

N = 20,6.

46) *Aethylpropionat,* $C_5H_{10}O_2$.

t = 99; B_0 = 753,3; S_{99} = 0,796; $\frac{M}{D}$ = 1,2783.

Kalt : t = 4,5°.

h = 0,838; 0,838; 0,839 cm;

f = 0,29 mm; F = 0,52 mm;

h_c = 0,829; a^2 = 5,829;

beim Siedepunkt :

h = 0,574; 0,574; 0,573; 0,575 cm;

f = 0,25 mm; F = 0,46 mm;

h_c = 0,566; a^2 = 3,980; $\frac{a^2 s}{2}$ = 1,584.

N = 15,6.

47) *Propylpropionat,* $C_6H_{12}O_2$.

t = 121,7; B_0 = 753,9; $S_{121,7}$ = 0,7680; $\frac{M}{D}$ = 150,70.

Kalt : t = 4,5°.

h = 0,868; 0,868 cm;

f = 0,30 mm; F = 0,51 mm;

h_c = 0,859; a^2 = 6,040;

beim Siedepunkt :

h = 0,550; 0,551; 0,548; 0,549 cm;

f = 0,24 mm; F = 0,46 mm;

h_c = 0,541; a^2 = 3,804; $\frac{a^2 s}{2}$ = 1,461.

N = 12,6.

48) *Isobutylpropionat,* $C_7H_{14}O_2$.

Molecularvolum :

t = 137 bis 137,3; B_0 = 763,0.

$V_4 = 7,6969$
$P = 5,7527$
$D^{137}_4 = 0,7474$
$\frac{M}{D} = 173,54.$

Kalt : $t = 7,2^0$.

$h = 0,848; \quad 0,848$ cm;
$f = 0,29$ mm; $F = 0,53$ mm;
$h_c = 0,840; \quad a^2 = 5,906;$

beim Siedepunkt :

$h = 0,512; \quad 0,514; \quad 0,512; \quad 0,512$ cm;
$f = 0,24$ mm; $F = 0,44$ mm;
$h_c = 0,504; \quad a^2 = 3,544; \quad \frac{a^2 s}{2} = 1,324.$

$N = 10,2.$

49) *Isoamylpropionat*, $C_8H_{16}O_2$.

$t = 160,5; \quad B_0 = 752,3; \quad S_{160,5} = 0,7295; \quad \frac{M}{D} = 196,95.$

Kalt : $t = 4,5^0$.

$h = 0,884; \quad 0,884; \quad 0,883$ cm;
$f = 0,31$ mm; $F = 0,52$ mm;
$h_c = 0,875; \quad a^2 = 6,152;$

beim Siedepunkt :

$h = 0,500; \quad 0,499; \quad 0,501; \quad 0,499$ cm;
$f = 0,22$ mm; $F = 0,45$ mm;
$h_c = 0,492; \quad a^2 = 3,459; \quad \frac{a^2 s}{2} = 1,262.$

$N = 8,8.$

50) *Methylbutyrat*, $C_5H_{10}O_2$.

Molecularvolum :

$t = 102,5; \quad B_0 = 763,5.$
$V_4 = 7,6786$
$P = 6,1847$
$D^{110,5} = 0,8054$
$\frac{M}{D} = 126,35.$

Kopp findet : 126,00.

Kalt : $t = 7,5^0$.

$h = 0,852; \quad 0,852$ cm;
$f = 0,29$ mm; $F = 0.49$ mm;
$h_c = 0,844; \quad a^2 = 5,934;$

beim Siedepunkt :

$h = 0,584; \quad 0,584; \quad 0,585$ cm;

$f = 0{,}25$ mm; $F = 0{,}45$ mm;

$h_c = 0{,}576$; $a^2 = 4{,}036$; $\frac{a^2 s}{2} = 1{,}625$.

$N = 15{,}9$.

51) *Aethylbutyrat*, $C_6H_{12}O_2$.

$t = 118{,}8$; $B_0 = 750{,}3$; $s_{118/8} = 0{,}7708$; $\frac{M}{D} = 1{,}5025$.

Kalt : $t = 4{,}5^0$.

$h = 0{,}854$; $0{,}854$; $0{,}855$ cm;

$f = 0{,}31$ mm; $F = 0{,}52$ mm;

$h_c = 0{,}845$; $a^2 = 5{,}941$;

Mendelejeff findet : $a^2 = 5{,}727$ für $t = 14{,}5^0$;

beim Siedepunkt :

$h = 0{,}545$; $0{,}544$; $0{,}545$ cm;

$f = 0{,}24$ mm; $F = 46$ mm;

$h_c = 0{,}537$; $a^2 = 3{,}776$; $\frac{a^2 s}{2} = 1{,}454$.

$N = 12{,}6$.

52) *Propylbutyrat*, $C_7H_{14}O_2$.

Molecularvolum :

$t = 143{,}5$; $B_0 = 762{,}7$.

$V = 7{,}6657$

$P = 5{,}7200$

$D_4^{143/5} = 0{,}7461$

$\frac{M}{D} = 173{,}85$.

Pierre findet : 174,10.

Kalt : $t = 5{,}8^0$.

$h = 0{,}878$; $0{,}878$ cm;

$f = 0{,}32$ mm; $F = 0{,}53$ mm;

$h_c = 0{,}870$; $a^2 = 6{,}117$;

beim Siedepunkt :

$h = 0{,}524$; $0{,}522$; $0{,}522$; $0{,}523$ cm;

$f = 0{,}23$ mm; $F = 0{,}44$ mm;

$h_c = 0{,}515$; $a^2 = 3{,}621$; $\frac{a^2 s}{2} = 1{,}350$.

$N = 10{,}4$.

53) *Isobutylbutyrat*, $C_8H_{16}O_2$.

Molecularvolum :

$t = 157$ bis $157{,}5$; $B_0 = 762{,}6$.

$V_4 = 7,6959$
$P = 5,5946$
$D_4^{157} = 0,7269$
$\frac{M}{D} = 197,66.$

Kalt : t = 5,8°.

h = 0,865; 0,865 cm;
f = 0,29 mm; F = 0,50 mm;
$h_c = 0,857$; $a^2 = 6,046$;

beim Siedepunkt :

h = 0,486; 0,485; 0,486 cm;
f ≐ 0,23 mm; F = 0,44 mm;
$h_c = 0,478$; $a^2 = 3,361$; $\frac{a^2 s}{2} = 1,221.$

N = 8,5.

54) *Methylisobutyrat*, $C_5H_{10}O_2$.

Molecularvolum :

t = 92,4; $B_0 = 760,7.$
$V_4 = 7,6714$
$P = 6,1750$
$D_4^{92,4} = 0,8049$
$\frac{M}{D} = 126,43.$

Kalt : t = 5,2°.

h = 0,812; 0,812 cm;
f = 0,31 mm; F = 0,51 mm;
$h_c = 0,804$; $a^2 = 5,653$;

beim Siedepunkt :

h = 0,573; 0,572; 0,574; 0,573 cm;
f = 0,25 mm; F = 0,46 mm;
$h_c = 0,564$; $a^2 = 3,965$; $\frac{a^2 s}{2} = 1,595.$

N = 15,7.

55) *Aethylisobutyrat*, $C_6H_{12}O_2$.

t = 109,9; $B_0 = 752,5$; $s_{109,9} = 0,7681$; $\frac{M}{D} = 150,68.$

Kalt : t = 4,5°.

h = 0,822; 0,822 cm;
f = 0,30 mm; F = 0,51 mm;
$h_c = 0,813$; $a^2 = 5,717$;

beim Siedepunkt :

h = 0,533; 0,533; 0,532 cm;
f = 0,26 mm; F = 0,47 mm;

$h_c = 0,525$; $a^2 = 3,692$; $\frac{a^2 s}{2} = 1,418$.

N = 12,3.

56) *Propylisobutyrat*, $C_7H_{14}O_2$.

Molecularvolum :

t = 134,8; $B_0 = 760,3$.

V_4 = 7,6863

P = 5,7237

$D^{134,8}_4$ = 0,7446

$\frac{M}{D}$ = 174,20.

Kalt : t = 5,7°.

h = 0,848; 0,849 cm;

f = 0,31 mm; F = 0,50 mm;

$h_c = 0,840$; $a^2 = 5,906$;

beim Siedepunkt :

h = 0,512; 0,513; 0,512 cm;

f = 0,25 mm; F = 0,46 mm;

$h_c = 0,504$; $a^2 = 3,544$; $\frac{a^2 s}{2} = 1,319$.

N = 10,2.

57) *Isobutylisobutyrat*, $C_8H_{16}O_2$.

Molecularvolum :

t = 148,5 bis 149,5; $B_0 = 759,2$.

V_4 = 7,7384

P = 5,6342

D^{149}_4 = 0,7249

$\frac{M}{D}$ = 198,20.

Kalt : t = 7,9°.

h = 0,837; 0,837 cm;

f = 0,28 mm; F = 0,48 mm;

$h_c = 0,829$; $a^2 = 5,829$;

beim Siedepunkt :

h = 0,489; 0,487; 0,487 cm

f = 0,23 mm; F = 0,43 mm;

$h_c = 0,479$; $a^2 = 3,368$.

N = 8,5.

58) *Methylvalerianat*, $C_6H_{12}O_2$.

Molecularvolum :

t = 115 bis 116; $B_0 = 755,1$.

V_4 = 7,6834
P = 5,9957
$D^{11,5}_4$ = 0,7803
$\frac{M}{D}$ = 148,32.

Kalt : t = 14,2°.
h = 0,819 ; 0,819 cm ;
f = 0,30 mm ; F = 0,51 mm ;
h_c = 0,810 ; a^2 = 5,696 ;
beim Siedepunkt :
h = 0,556 ; 0,557 ; 0,556 cm ;
f = 0,26 mm ; F = 0,47 mm ;
h_c = 0,548 ; a^2 = 3,858 ; $\frac{a^2 s}{2}$ = 1,503.
N = 12,9.

59) *Aethylvalerianat*, $C_7H_{14}O_2$.

Molecularvolum :
t = 133 bis 134 ; B_0 = 758,4.
V_4 = 7,7306
P = 5,7970
D^{133}_4 = 0,7498
$\frac{M}{D}$ = 172,99.

Kalt : t = 14,5°.
h = 0,824 ; 0,824 cm ;
f = 0,30 mm ; F = 0,51 mm ;
h_c = 0,816 ; a^2 = 5,738 ;
beim Siedepunkt :
h = 0,520 ; 0,519 ; 0,520 cm ;
f = 0,25 mm ; F = 0,46 mm ;
h_c = 0,512 ; a^2 = 3,600 ; $\frac{a^2 s}{2}$ = 1,349.
N = 10,8.

60) *Propylvalerianat*, $C_8H_{16}O_2$.

Molecularvolum :
V_4 = 7,7101
P = 5,6284
D^{155}_4 = 0,7300
$\frac{M}{D}$ = 196,82.

Kalt : t = 15°.
h = 0,841 ; 0,841 ; 0,840 cm ;
f = 0,31 mm ; F = 0,52 mm ;

$h_0 = 0,833$; $a^2 = 5,857$;

beim Siedepunkt:

$h = 0,500$; $0,498$; $0,499$ cm;

$f = 0,25$ mm; $F = 0,46$ mm;

$$h_0 = 0,492; \quad a^2 = 3,459; \quad \frac{a^2 s}{2} = 1,262.$$

$$N = 8,8.$$

Versuchen wir nun zu ergründen, welches Vertrauen die bisher erzielten Resultate verdienen.

Das specifische Gewicht der Flüssigkeiten beim Siedepunkt, welches in die Berechnung unserer Constanten eintritt, ist vom Grade der Reinheit der Substanzen sehr beeinflufst und aufserdem kann es noch die in meiner Arbeit über Molecularvolumina ihm zugeschriebenen Fehler enthalten. Nehmen wir an, dafs sich alle an jenem Ort erwähnten Fehler eingestellt hätten, und dafs sie sogar alle in demselben Sinn wirkten, so würde sich im specifischen Gewicht eine Veränderung von 0,0008 Einheiten, in der Constante $\frac{a^2 s}{2}$ eine Veränderung von 0,002 Einheiten ergeben. Aber in unserer Constanten $\frac{a^2 s}{2\,m}$ würde dies noch nicht die vierte Decimalstelle beeinflussen, so dafs also $N = 1000 \frac{a^2 s}{2\,m}$ unverändert bliebe; denn die Rechnung über die vierte Decimale hinauszutreiben, würde hier durchaus illusorisch sein.

Wie schon genügend hervorgehoben, mufs man bei den Höhenablesungen einige Zeit warten, bis die Oberflächenschicht der Menisken verdampft und die Niveaudifferenzen constant geworden sind. Es wurde dies stets gethan und viele der angeführten Beobachtungen wurden in längeren Zeitintervallen (zwei bis drei Monaten) oft mit Präparaten verschiedener Herkunft wiederholt mit so zu sagen identischem Erfolg. Aber nichtsdestoweniger will ich annehmen, dafs in jenen

direct gemessenen Höhenunterschieden noch ein Fehler von 0,1 mm enthalten sein könne. Da dieser Fehler mit der Constanten $\frac{Rr}{R-r} = 0{,}7032$ multiplicirt wird, so bedingt derselbe in a^2 eine Veränderung von 0,07 mm und in N eine Veränderung von circa drei Einheiten der letzten Decimale.

Endlich haben wir die directen Ablesefehler mit dem Cathetometer, aber da in allen Fällen die Ablesungen sehr häufig wiederholt wurden, so glaube ich, dafs sich hier keinesfalls ein Fehler von etwa 0,04 mm hätte einschleichen können. Derselbe würde in a^2 eine Veränderung von 0,003 mm und in N eine Vermehrung von $\pm$ 1,5 Einheiten der letzten Decimale bedingen.

Nehmen wir nun an, dafs sich alle diese Fehler wirklich eingestellt und in demselben Sinn gewirkt hätten, so bekämen wir:

Für a^2 eine Variation von 0,073 mm oder 1,75 pC. des Mittelwerths der Constante.

Für $\frac{a^2 s}{2m}$ eine Variation von 0,00045 Einheiten.

Für $N = 1000 \frac{a^2 s}{2m}$ eine Variation von 0,45 Einheiten im schlimmsten Fall.

Discussion der Resultate.

Wie wir wissen, ändert sich mit der Temperatur der Werth von a^2, und da ich aus meinen Beobachtungen den Werth dieser Constante, sowohl bei gewöhnlicher Temperatur als auch beim Siedepunkt kenne, so kann ich mit Leichtigkeit die Verminderung von a^2 berechnen, welche einer Temperaturzunahme von einem Grad entspricht.

Ich werde dies den „mittleren Depressionscoëfficienten“ nennen.

Dieser Coëfficient ist verschieden für die verschiedenen Flüssigkeiten und es ist eine allgemeine Regel, dafs derselbe mit zunehmendem Moleculargewicht, also beim Aufsteigen in einer homologen Reihe, abnimmt.

Ich gebe hier einige Beispiele, um zu zeigen, wie genau sich diese Regel der Abhängigkeit des Depressionscoëfficienten vom Moleculargewicht bestätigt.

	Depression für 1°		
Benzol	0,0235 mm		
Toluol	0,0213 „		
Xylol 1, 2	0,0192		
Xylol 1, 3	0,0192	Aethylbenzol	0,0198 mm
Xylol 1, 4	0,0191		
Propylbenzol	0,0189	Mesitylen	0,0183 „
		Aethyltoluol	0,0184 „
Cymol	0,0183 mm		
Hexan	0,0250 „		
Octan	0,0225 „		
Decan	0,0193 „		
Aethylformiat	0,0211 „		
Propylformiat	0,0188 „		
Butylformiat	0,0184 „		
Amylformiat	0,0175 „		
Methylacetat	0,0249 „		
Aethylacetat	0,0213 „		
Propylacetat	0,0193 „		
Butylacetat	0,0181 „		
Amylacetat	0,0173 „		
Methylpropionat	0,0211 „		
Aetylpropionat	0,0200 „		
Propylpropionat	0,0191 „		
Butylpropionat	0,0181 „		
Amylpropionat	0,0172 „		
Methylbutyrat	0,0199 „		
Aethylbutyrat	0,0190 „		

	Depression für 1°
Propylbutyrat	0,0181 mm
Butylbutyrat	0,0177 „
Methylisobutyrat . . .	0,0195 „
Aethylisobutyrat . . .	0,0192 „
Propylisobutyrat . . .	0,0183 „
Butylisobutyrat . . .	0,0174 „
Methylvalerianat . . .	0,0182 „
Aethylvalerianat . . .	0,0179 „
Propylvalerianat . . .	0,0170 „

Obschon dieser Depressionscoëfficient eigentlich nur bis zum Siedepunkt Anwendung finden kann, so will ich mir doch erlauben, ihn auf höhere Temperaturen anzuwenden, um wenigstens annäherungsweise die kritische Temperatur der Substanzen zu berechnen.

Beim kritischen Punkt verschwinden die Capillaritätserscheinungen. Dividiren wir a^2 beim Siedepunkt durch den Depressionscoëfficienten, so erhalten wir eine Zahl, welche uns angiebt, wieviel Grade wir der Siedetemperatur hinzuzuzählen haben, um denjenigen Punkt zu finden, wo $a^2 = 0$ wird (d. h. den kritischen Punkt).

Kürzlich hat Pawlewsky eine eingehende Untersuchung der kritischen Temperaturen zusammengesetzter Ester veröffentlicht. Ich wähle einige seiner Resultate als Vergleichszahlen.

Man wird bemerken, dafs die so berechneten kritischen Temperaturen nur wenig genau mit den direct beobachteten übereinstimmen.

Es läfst sich dies jedoch gar nicht anders erwarten, wenn man mittelst eines aus einem kleinen Stück einer Curve bestimmten Coëfficienten Extrapolationen wagt für Curvenstücke, die drei- oder viermal so lang sind, als der Theil, welcher zur Ableitung des Coëfficienten selbst gedient hat.

	Kritische Temperaturen	
	berechnet	gefunden von Pawlewsky
Methylacetat	238°	239,8°
Aethylacetat	275°	256,5°
Methylpropionat	281°	262,7°
Aethylpropionat	296°	280,6°
Propylpropionat	320°	304,8°
Isobutylpropionat	324°	318,7°.

Wie schon in der Einleitung hervorgehoben wurde, ist es der hauptsächlichste Zweck der vorliegenden Arbeit, Beziehungen zwischen den Werthen der Capillaritätsconstanten der Flüssigkeiten bei dem Siedepunkt und der Natur und Zusammensetzung der Substanzen aufzudecken.

Der beste Weg zur Erreichung dieses Zieles wird sein, zwischen den Constanten chemisch vergleichbarer Körper Vergleiche anzustellen. Jedoch bevor wir hierzu schreiten, wollen wir untersuchen, ob zwischen den Moleculargewichten im Allgemeinen und der Constante a^2 ein Zusammenhang nachweisbar ist, und zu diesem Zweck vergleichen wir die Constanten von chemisch ganz unvergleichbaren Substanzen, welche jedoch zufällig ein gleiches Moleculargewicht besitzen.

		Mol.-Gew.	Siedepunkt	a^2
Isobutylalkohol	$C_4H_{10}O$	73,84	106,4	4,416
Aethylformiat	$C_3H_6O_2$	73,83	53,6	4,528
Aether	$C_4H_{10}O$	73,84	34,6	4,521
Allylalkohol	C_3H_6O	57,87	96,4	5,006
Aceton	C_3H_6O	57,87	56,1	5,189
Isamylalkohol	$C_5H_{12}O$	87,81	131,3	4,289
Dimethyläthylcarbinol	$C_5H_{12}O$	87,81	101,8	4,283
Methylpropionat	$C_4H_8O_2$	87,80	79,3	4,289.

Wie man sieht haben diese chemisch ganz verschiedenen Substanzen gleichen Moleculargewichts Capillarerhebungen, welche, wenn auch nicht ganz gleich, so doch jedenfalls einander sehr nahe sind. Es unterliegt daher keinem Zweifel,

dafs zwischen dem einfachen Moleculargewicht und der Constanten a^2 ein Zusammenhang statt hat, welchen die folgende Tabelle näher zu bestimmen erlaubt. Es finden sich hier einige Gruppen isomerer, chemisch vergleichbarer Substanzen, welche nach dem Siedepunkt absteigend geordnet sind :

	Siedepunkt	a^2	N
Methylacetat . . .	55,2°	4,556	27,2
Aethylformiat . . .	53,6°	4,528	26,8
Propylformiat . . .	82,5°	4,485	20,6
Methylpropionat . .	79,5°	4,289	20,6
Aethylacetat . . .	75,5°	4,268	20,2
Methylbutyrat . .	103°	4,036	15,9
Propylacetat . . .	102°	4,022	15,6
Aethylpropionat . .	99°	3,980	15,6
Propylpropionat . .	121,5°	3,804	12,6
Aethylbutyrat . .	119°	3,769	12,5
Amylformiat . . .	123,5°	4,064	13,3
Butylacetat . . .	112,8°	3,923	12,8
Amylpropionat . .	160,5°	3,459	8,8
Butylbutyrat . . .	157°	3,417	8,6
Propylalkohol . .	97,1°	4,718	29
Isopropylalkohol .	81,3°	4,592	28,2
Methylbutyrat . .	103°	4,036	15,9
Methylisobutyrat .	92,4°	3,965	15,7
Aethylbutyrat . .	119°	3,769	12,5
Aethylisobutyrat .	101°	3,692	12,2
Propylbutyrat . .	143°	3,621	10,4
Propylisobutyrat .	135°	3,544	10,2
Butylbutyrat . . .	157°	3,417	8,6
Butylisobutyrat . .	149°	3,368	8,5.

Wir können diese Ergebnisse in folgende Worten zusammenfassen :

„Unter den Isomeren der Fettreihe hat dasjenige mit

höherem Siedepunkt die gröfsere Capillarerhebung und die gröfsere Anzahl gehobener Molecule (N)."

Betrachten wir hingegen folgende Zusammenstellung :

		Siedepunkt	a^2	N
Xylol	ortho . . .	141°	4,437	16,0
	meta . . .	139,2°	4,437	15,9
Aethylbenzol . . .		135,9°	4,495	16,2
Mesitylen		165°	4,085	12,6
Aethyltoluol . . .		161,8°	4,184	12,9
Propylbenzol . . .		158,7°	4,219	13,0,

so fanden wir :

„Unter den isomeren Kohlenwasserstoffen der aromatischen Reihe hat derjenige mit höherem Siedepunkt die geringere Capillarerhebung und die geringere Anzahl gehobener Molecule (N)."

Diese beiden Schlufsfolgerungen sind ein Gegenstück zweier anderen Schlufsfolgerungen von fast identischem Klang, welche in meiner Arbeit über Molecularvolumina den Zusammenhang zwischen Siedepunkt und Molecularvolumen der Kohlenwasserstoffe dieser beiden Reihen, der aromatischen und der Fettreihe, ausdrücken.

Aus dem Vorgetragenen müssen wir nothwendiger Weise schliefsen, dafs a^2 hauptsächlich von den Bindungsverhältnissen der Atome im Molecul abhängt, somit auch von der chemischen Natur der Substanzen.

Die Capillarerhebung a^2 ist nicht nur eine Function des Moleculargewichts, sondern dieselbe hängt ab :

1) Vom Moleculargewicht, welches, wenn gleich, nicht sehr verschiedene Capillarerhebungen bedingt.

2) Von der chemischen Natur der Substanzen, denn isomere aber unvergleichbare Substanzen zeigen in ihren Capillarerhebungen nicht die soeben nachgewiesenen Regelmäfsigkeiten. Also hängt a^2 ab :

3) Von der Bindungsweise der Atome im Molecul.

Ableitung der Capillaritätsconstanten aus den Moleculargewichten.

Da, wie wir gesehen haben, die Constante $N = 1000 \frac{a^2 s}{2 m}$ für jede Substanz drei physikalische Daten von gröfster Wichtigkeit einschliefst, so wird dieselbe für unsere Untersuchung viel vortheilhafter sein, als die einfache Capillarerhebung a^2. Deshalb werden wir in der Folge ausschliefslich die neue Constante benutzen.

In der vorletzten Tabelle haben wir gesehen, dafs isomere vergleichbare Substanzen nicht stets genau dieselben Werthe von N liefern, welche Werthe häufig um einige Einheiten der ersten Decimale differiren.

Zwar haben wir auch gesehen, dafs diese Schwankungen bezüglich der Siedepunkte einem gewissen Gesetz gehorchen, aber da dieselben sehr klein sind und die Fehlergrenzen, welche wir von Anfang an als zulässig betrachteten, nicht überschreiten, so wollen wir annäherungsweise annehmen, dafs für isomere Substanzen die Anzahl der gehobenen Molecule die gleiche sei.

Wenn wir nun auf der zu Ende der Abhandlung befindlichen Sammeltabelle der Resultate alle die verschiedenen Substanzen zusammensuchen, welche einen gleichen Werth von N lieferten, z. B. 16,0, so finden wir :

Hexan	C_6H_{14}	N	=	16,1
Xylole, Aethylbenzol	C_8H_{10}	N	=	16,0 15.9 15,8 16,2
Ester von der Formel	$C_5H_{10}O_2$	N	=	15,8 15,6 15,6 15,9 15,7

Dies bedeutet, dafs Substanzen der Formeln :

 C_6H_{14}  C_8H_{10}  $C_5H_{10}O_2$

bezüglich der gehobenen Moleculzahl N einander äquivalent sind.

C_6H_{14} unterscheidet sich von C_8H_{10} durch C_2 weniger und H_4 mehr, somit bezüglich der Constanten N :

$$2\,C = 4\,H.$$

C_8H_{10} unterscheidet sich von $C_5H_{10}O_2$ durch $+ C_3$ und $- O_2$, also bezüglich der Constanten N :

$$3\,C = 2\,O.$$

Um zu erfahren, ob diese Aequivalenzen nicht etwa zufällige seien, betrachten wir einen anderen Fall.

Nehmen wir z. B. alle diejenigen Substanzen, deren N ungefähr gleich 10,5 ist :

Diisobutyl	C_8H_{18}	N	=	10,5
Cymol	$C_{10}H_{14}$	N	=	10,4
Ester der Formel	$C_7H_{14}O_2$	N	=	10,6 10,2 10,4 10,2 10,8

Dies bedeutet, dafs Substanzen von den Formeln :

 C_8H_{18}  $C_{10}H_{14}$  $C_7H_{14}O_2$

bezüglich der gehobenen Moleculzahl N einander äquivalent sind.

C_8H_{18} unterscheidet sich von $C_{10}H_{14}$ durch $- C_2$ und $+ H_4$, also bezüglich der Constanten N :

$$2\,C = 4\,H.$$

$C_{10}H_{14}$ unterscheidet sich von $C_7H_{14}O_2$ durch $+ C_3$ und $- O_2$, also bezüglich der Constanten N :

$$3\,C = 2\,O.$$

Nehmen wir nun alle diejenigen Substanzen, für welche N den Werth 27 hat :

Benzol	C_6H_6	N	=	27,3
Ester der Formel	$C_3H_6O_2$	N	=	27,2 26,8

C_6H_6 unterscheidet sich von $C_3H_6O_2$ durch $+ C_3$ und $- O_2$, also :

$$3\,C = 2\,O.$$

Nehmen wir nun die Substanzen, welche die Constante N circa gleich 13 haben :

Kohlenwasserstoffe der Formel	C_9H_{12}	N	=	13 12,9 12,6
Ester der Formel	$C_6H_{12}O_2$	N	=	13,3 12,8 12,6 12,5 12,9

C_9H_{12} unterscheidet sich von $C_6H_{12}O_2$ durch $+ C_3$ und $- O_2$, also :

$$3\,C = 2\,O.$$

Die Substanzen, welche N = 20,3 zeigen, sind :

Toluol	C_7H_8	N	=	20,1
Ester der Formel	$C_4H_8O_2$	N	=	20,6 20,2 20,6

C_7H_8 unterscheidet sich von $C_4H_8O_2$ durch $+ C_3$ und $- O_2$, also :

$$3\,C = 2\,O.$$

Diese Beispiele werden genügen, um zu beweisen, dafs diese Aequivalenzen kein Spiel des Zufalls sind, sondern dafs man wirklich eine gewisse Anzahl Atome einer anderen Art durch eine gewisse Anzahl Atome einer anderen Art ersetzen kann, ohne in den Capillaritätsconstanten eine Veränderung hervorzurufen, welche die den Beobachtungsmethoden innewohnenden Fehlerquellen übersteige.

Aus den Aequivalenzen :

$$2\,C = 4\,H \quad \text{und} \quad 3\,C = 2\,O$$

können wir die beiden folgenden für unsere Zwecke vortheilhafteren ableiten :

$$C = 2\,H$$
$$O = 3\,H.$$

Diese Aequivalenzen erlauben uns an Stelle der Molecularformel irgend einer kohlenstoff-, wasserstoff- und sauerstoff-

enthaltenden Substanz eine gewisse Anzahl Wasserstoffatome zu substituiren, welche, wenn sie im freien Zustand als Molekel existirten, eine Substanz bilden würden, welche beim Siedepunkt dieselbe Capillaritätsconstante N besitzen würde, wie die ursprüngliche Substanz.

Jetzt können wir sagen, dafs zwei Substanzen, welche gleiche Werthe von N liefern, mittelst der neuen Aequivalenzen durch dieselbe Anzahl Wasserstoffatome ausdrückbar sein müssen.

Hiermit können wir versuchen, unsere Kenntnisse bezüglich der Aequivalenzen zu erweitern und dieselbe, wenn möglich, auch auf das Chloratom ausdehnen:

Dimethylacetal	$C_4H_{10}O_2$	N = 18,4
Chloroform	$CHCl_3$	N = 18,6.

$$C_4H_{10}O_2 = 24\,H$$
$$CH = 3\,H$$
also $Cl_3 = 21\,H$ $\qquad Cl = 7\,H.$

Also in Bezug auf unsere Capillaritätsconstante: ein Chloratom wäre sieben Wasserstoffatomen äquivalent. Es könnte dies jedoch ein Zufall sein, bestimmen wir daher das Wasserstoffäquivalent des Chlors im Kohlenstofftetrachlorid:

Amylformiat	$C_6H_{12}O_2$	N = 13,3
Tetrachlorkohlenstoff	CCl_4	N = 13,3.

$$C_6H_{12}O_2 = 30\,H$$
$$C = 2\,H$$
also $Cl_4 = 28\,H$ $\qquad Cl = 7\,H.$

Nehmen wir noch einen anderen Fall:

Propylformiat	$C_4H_8O_2$	N = 20,6
Aethylidenchlorid	$C_2H_4Cl_2$	N = 20,8.

$$C_4H_8O_2 = 22\,H$$
$$C_2H_4 = 8\,H$$
also $Cl_2 = 14\,H$ $\qquad Cl = 7\,H.$

Nach meinem Dafürhalten genügen diese Beispiele, um die drei Aequivalenzen:



$C = H_2$; $O = H_3$; $Cl = H_7$

als allgemein gültig annehmen zu können. Dieselben sollen uns dazu dienen, einen wichtigen Schritt zu thun.

Wenn wir nun die Moleculargewichte einer gewissen Anzahl der untersuchten Substanzen mittelst der ihnen capillaräquivalenten Anzahl von Wasserstoffatomen ausdrücken, können wir beispielsweise folgende Tabelle aufstellen:

		H	N
CH_4O	=	H_9	59,8
C_2H_6O	=	H_{13}	38,4
C_3H_8O	=	H_{17}	29,0
$C_3H_6O_2$	=	H_{18}	27,0
$C_4H_8O_2$	=	H_{22}	20,4
C_8H_{10}	=	H_{26}	16,1
C_9H_{12}	=	H_{30}	13,1
C_8H_{18}	=	H_{34}	10,5
$C_8H_{16}O_2$	=	H_{38}	8,7
$C_{10}H_{22}$	=	H_{42}	7,7.

Nimmt man als Ordinaten die verschiedenen Anzahlen von Wasserstoffatomen (H) und als Abscissen die gehobene Moleculzahl, welche jedem der Werthe von H entspricht, so können wir mit Leichtigkeit eine Curve beschreiben, welche nicht nur die wenigen hier angewandten Daten, *sondern und zwar mit derselben Genauigkeit die Resultate aller meiner Beobachtungen wiedergiebt.* Dieselben beziehen sich, wie wir gesehen haben, auf etwa 60 verschiedene Substanzen. Die Zeichnung dieser Curve ist in Fig. 3, Taf. I gegeben.

Es sei nun irgend eine C, O, H und Cl enthaltende Substanz gegeben, so kann man leicht mittelst der gefundenen Capillaritätsäquivalente ihre Molecularformel in die entsprechende Anzahl Wasserstoffatome umwandeln und hiermit aus der Curve direct die der Substanz zugehörige Capillaritätsconstante N entnehmen. Oder mit anderen Worten, wir können aus der Molecularformel einer Substanz a priori die beim Siedepunkt capillar gehobene Moleculzahl berechnen.

Wäre nun von dieser Substanz entweder a^2 oder das Molecularvolum beim Siedepunkt schon bekannt, so kann man hieraus mit grofser Annäherung den noch unbekannten der beiden anderen Werthe berechnen.

Um zu zeigen, mit welcher Annäherung die Curve die experimentellen Ergebnisse wiedergiebt, führe ich hier für eine grofse Anzahl Substanzen den experimentell gefundenen und den mittelst der Curve berechneten Werth von N an :

		N	
		gefunden	berechnet
1.	Methylalkohol	59,8	59,8
2.	Aethylalkohol	38,5	38,6
3.	Allylalkohol	33,8	33,7
4.	Aceton	33,6	33,7
5.	Propylalkohol	29	29
6.	Aethylformiat	26,8	
7.	Methylacetat	27,2	27,0
8.	Benzol	27,3	
9.	Propylchlorid	23,8	23,4
10.	Isobutylalkohol	21,7	21,9
11.	Toluol	20,1	
12.	Aethylacetat	20,2	
13.	Propylformiat	20,6	20,5
14.	Methylpropionat	20,6	
15.	Aethylidenchlorid	20,8	
16.	Dimethylacetal	18,4	18,1
17.	Chloroform	18,6	18,1
18.	Amylalkohol	17,4	17,0
19.	Hexan	16,1	
20.	Xylol 1, 2	16,0	
21.	Xylol 1, 3	15,9	
22.	Xylol 1, 4	15,8	16,0
23.	Aethylbenzol	16,2	
24.	Butylformiat	15,8	

		N gefunden	N berechnet
25.	Propylacetat . . .	15,6	16,0
26.	Aethylpropionat . .	15,6	
27.	Methylbutyrat . .	15,9	
28.	Methylisobutyrat .	15,7	
29.	Propylbenzol . . .	13	13,0
30.	Aethyltoluol . . .	12,9	
31.	Mesitylen	12,6	
32.	Tetrachlorkohlenstoff	13,3	
33.	Amylformiat . . .	13,3	
34.	Butylacetat	12,8	13,0
35.	Propylpropionat . .	12,6	
36.	Aethylbutyrat . .	12,6	
37.	Methylvalerianat . .	12,9	
38.	Caprylen	11,5	11,7
39.	Octan	10,5	10,6
40.	Amylacetat . . .	10,6	
41.	Cymol	10,4	
42.	Propylbutyrat . . .	10,4	
43.	Aethylvalerianat . .	10,8	
44.	Amylpropionat . .	8,8	8,8
45.	Butylbutyrat . . .	8,6	
46.	Butylisobutyrat . .	8,5	
47.	Propylvalerianat . .	8,8	
48.	Decan	7,7	7,7.

Diese Beispiele werden genügen, um die Gültigkeit der Curve beurtheilen zu können. Was die kleinen Abweichungen der Werthe der beiden Verticalreihen untereinander betrifft, so erlaube ich mir zu bemerken :

Auf den Betrag der Constante N concentriren sich alle Fehler der Capillaritäts-, Siedepunkts- und specifischen Gewichtsbestimmungen, besonders aber diejenigen, welche von kleinen Unreinheiten der Substanzen herrühren, welche letztere Fehlerquelle auch bei aller Sorgfalt wohl nicht immer zu vermeiden ist.

Die beobachteten Differenzen sind nicht gröfser als diejenigen, welche wir zwischen den Constanten isomerer vergleichbarer Substanzen gefunden haben und übersteigen nicht den Werth von 0,45 Einheiten, welchen wir als zulässige Fehlergrenze der Methode von Anfang an angenommen haben.

Unter meinen zahlreichen Beobachtungen finden sich nur zwei Fälle, in welchen der gefundene von dem mit der Curve berechneten Werth etwas bedeutender abweicht. Obgleich das Amylen N = 22 ergiebt, während man mittelst der Curve N = 23,4 berechnen würde, so kann ich dies doch nicht als eine Ausnahme betrachten, denn das Amylen enthält nicht unbedeutende Mengen von secundärem Pentan beigemengt, wovon eine Trennung geradezu unmöglich, während durch diesen Umstand der Werth von N bedeutend herabgedrückt werden mufs.

Die beiden Ausnahmen sind :

	gefunden	berechnet
Diallyl	18,3	20,5
Aethylenchlorid	24,6	20,5.

Ob es eine Unreinheit des Diallyls oder die Gegenwart der zwei Lücken im Molecule ist, welche diese Abweichung bedingt, darüber wage ich vorerst nicht mich auszusprechen. Was hingegen die Abweichung des Aethylenchlorids betrifft, so bin ich überzeugt, dafs weitere Studien die Frage leicht beantworten werden.

Das ihm isomere Aethylidenchlorid ergiebt einen durchaus regelmäfsigen Werth. Nimmt man, wie wir gesehen haben, Cl = H_7 und rechnet die Molekel CH_3–$CHCl_2$ in die ihr äquivalente Anzahl Wasserstoffatome um, so ergiebt sich aus der Curve N = 20,5, während die Beobachtung N = 20,8 lieferte.

Die Aequivalenz Cl = H_7 wurde abgeleitet, indem wir hierzu allerdings von den verschiedensten Substanzen ausgingen. Dieselben hatten jedoch das Gemeinsame, dafs, so

viele Chloratome sie auch enthielten, diese stets an ein einziges Kohlenstoffatom angelagert waren, während wir im Aethylenchlorid zwei an verschiedene Kohlenstoffatome gelagerte Chloratome vor uns haben.

Aus den Untersuchungen über Molecularvolumina chlorhaltiger Substanzen, welche wir zum grofsen Theil Staedel verdanken, geht klar hervor, dafs das Chloratom je nach der Art und Weise seines Eintritts in ein Molecul nicht weniger als drei verschiedene Volumina mit sich führen kann und zwar sind die Volumina zweier Chloratome verschieden, je nachdem sie beide an dasselbe oder an zwei verschiedene Kohlenstoffatome angelagert sind.

Die aufserordentliche Differenz der Molecularvolumina der beiden hier in Frage stehenden Chloride erweist dies zur Genüge:

Vol. $CH_2Cl\text{-}CH_2Cl$ = 85,24

Vol. $CH_3\text{-}CHCl_2$ = 88,55.

Da nun in die Berechnung von N die Molecularvolumina eintreten, so ist die beobachtete Differenz der Capillaritätsconstanten so zu sagen ein Reflex der Differenz der Volumina. Es ist aufserdem nicht unwahrscheinlich, dafs das Chloratom je nach seiner Function im Molecul verschiedene Werthe (in H ausgedrückt) bezüglich der Capillaritätsconstanten haben könne. Mittelst eines neuen schon in Vorbereitung begriffenen Beobachtungsmaterials wird es mir hoffentlich gelingen, diese und noch manche andere hier nicht berührte Frage zu beantworten.

Für viele Substanzen hatte ich vor ihrer Untersuchung mittelst der Curve die verschiedenen Capillaritätsconstanten zum Voraus abgeleitet und stets entsprach die Beobachtung vollkommen der theoretischen Berechnung.

In Anbetracht dieses Umstandes wird man es wohl als sichere Thatsache betrachten können, dafs *man aus der ein-*

fachen chemischen Formel die Capillaritätsconstanten der Flüssigkeiten bei ihrem Siedepunkt mit grofser Annäherung bestimmen kann.

Noch erübrigt mir einige Bemerkungen über die Natur und Eigenschaften der neuen Curve zu machen.

Betrachtet man den Verlauf der Curve, so bemerkt man sogleich, dafs dieselbe an ihren beiden Enden ihrem Coordinatensystem, der N- und H-Axe, fast parallel wird. Vielleicht läfst sich ihre Bedeutung in folgenden Worten zusammenfassen:

Für sehr hohe Moleculargewichte (in H ausgedrückt) wird die Anzahl der gehobenen Molecule sehr klein, nimmt jedoch sehr langsam ab; für kleine Moleculargewichte (in H ausgedrückt) wird die Anzahl der gehobenen Molecule sehr rasch unendlich grofs. Wie wir auf der Curve sehen, haben wir für eine Verminderung der Ordinaten von 4 Einheiten, von H_{18} auf H_9, eine Verlängerung der Abscisse von circa 22 Einheiten; gingen wir hingegen auf der Ordinate um weitere 4 Einheiten herunter, nähmen wir also den Werth der Abscisse N entsprechend der Ordinate H_5, so würden wir eine sehr viel gröfsere Verlängerung finden.

Wasser H_2O in Wasserstoff ausgedrückt ist gleich 5 H. Aus der Formel Frankenheim's für die Werthe a^2 des Wassers bei verschiedenen Temperaturen:

$$15{,}336 - 0{,}02751\,t - 0{,}000014\,t^2$$

berechnet sich:

$$a^2 \text{ bei } 100^0 = 12{,}445; \quad \frac{a^2 s}{2} = 5{,}965.$$

$$N = 337{,}16.$$

Somit:

Von H_{18} bis H_9 Vermehrung von N = 22 Einheiten.

Von H_9 bis H_5 Vermehrung von N = 277,1 Einheiten.

Im folgenden werde ich der leichteren Ausdrucksweise halber setzen:

$y =$ Abscissenaxe, Axe der N.

$x =$ Ordinatenaxe, Axe der H.

Ich hatte den Wunsch meine Curve durch eine Gleichung auszudrücken, welche die Werthe von y für jeden Werth von x berechnen liefse. Natürlich können Brüche im Werth von x nicht vorkommen. Bei der Berechnung suchte ich mich der Methode der kleinsten Quadrate zu bedienen.

Ich versuchte Ausdrücke der Form:

$$y = a - bx - cx^2 - dx^3 \ldots \text{ oder}$$

$$y = 60 - ax - bx^2 - cx^3 \ldots,$$

indem ich erst die einfachen Quadrate, dann die dritten und endlich die vierten Potenzen der Ordinaten in die Rechnung einführte.

Ich verschob auch den Coordinatenanfangspunkt und versuchte Ausdrücke wie:

$$y - 7{,}7 = 52{,}3 - a(x - 9) - b(x - 9)^2 \ldots,$$

ohne jedoch die Curve auch nur annähernd wiedergeben zu können. Daher mufste ich mich überzeugen, dafs dieselbe mittelst der kleinsten Quadrate nicht ausdrückbar ist.

Nach einer langen Reihe von Versuchen gelang es mir endlich festzustellen, dafs ich es mit einer logarithmischen Curve zu thun hatte, deren Gleichung jedoch leicht zu bestimmen ist.

Bevor ich jedoch den gefundenen Ausdruck mittheile, mufs ich eine kurze Bemerkung vorausschicken.

Unter allen untersuchten Verbindungen befinden sich nur zwei, deren Formeln in Wasserstoffatomen ausgedrückt geringere Werthe als H_{15} ergeben. Dieselben sind:

Aethylalkohol	$= H_{18}$;	$N = 38{,}5$
Methylalkohol	$= H_9$;	$N = 59{,}8$.

Für das ganze Stück der Curve von $N = 33{,}7$ bis $N = 60$ haben wir also nur zwei Beobachtungen, es ist daher unmöglich, dafs dieselbe hier genau gezogen sei. Aus diesem Grund

habe ich mich entschlossen, diese beiden von einander so entfernten Beobachtungen ganz bei Seite zu lassen und die Berechnung der Curve bei dem Punkt N = 33,7 anzufangen, welcher Punkt auf der Zeichnung durch eine kleine Verticallinie angemerkt ist.

Der Ausdruck, welcher den Verlauf der Curve aufs Genaueste wiedergiebt, ist:

$$y = \frac{1}{x} \cdot e^{6,482928 - 0,0167628\,x},$$

in welchem bedeutet:

y = Axe und Werthe der N (gehobene Moleculzahl);
x = Axe und Werthe der H;
e = Grundzahl der natürlichen Logarithmen.

Für die Rechnung ist es vielleicht bequemer der Gleichung folgende Form zu geben:

$$\log y = 2,8155 - 0,00728\,x - \log x.$$

Um endlich zu zeigen, mit welcher Annäherung die Curve durch diese Gleichung wiedergegeben wird, stelle ich hier die verschiedenen Werthe von x mit den entsprechenden auf der Curve gefundenen und mittelst der Formel berechneten Werthen von y zusammen:

x	y auf der Curve gefunden	y mit der Formel berechnet
15.	33,7	33,9
16.	31,3	31,2
17.	29,0	28,9
18.	27,0	26,9
19.	25,1	25,0
20.	23,4	23,4
21.	21,9	21,9
22.	20,5	20,5
23.	19,2	19,3
24.	18,1	18,2
25.	17	17,2
26.	16	16,2

x	y auf der Curve gefunden	y mit der Formel berechnet
27.	15,2	15,4
28.	14,4	14,6
29.	13,6	13,8
30.	13,0	13,1
31.	12,4	12,5
32.	11,7	11,9
33.	11,2	11,2
34.	10,7	10,8
35.	10,2	10,3
36.	9,7	9,9
37.	9,3	9,5
38.	8,8	9,0
39.	8,5	8,7
40.	8,2	8,3
41.	7,9	7,8
42.	7,7	7,7.

Als Endresultat dieser Arbeit haben wir somit eine einfache Formel gefunden, mittelst welcher wir die Capillaritätsconstanten aller Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff und Chlor enthaltenden Substanzen mit grofser Annäherung voraus berechnen können.

Aber wir haben auch gefunden, dafs die verschiedenen isomeren Körper nicht ganz genau dieselbe Capillaritätsconstante N haben, dafs also auch die gegenseitige Stellung und Function der Atome im Molecul einen wenn auch untergeordneten Einflufs auf die Constante ausübt. Das Studium dieser Verhältnisse erheischt jedoch neue, von den hier angewandten verschiedene Untersuchungsmethoden und soll zusammen mit dem Studium stickstoff- und bromhaltiger Verbindungen der Gegenstand einer späteren Abhandlung werden.

Die in vorliegender Untersuchung erhaltenen Capillaritätsconstanten sind in der folgenden Tabelle nochmals zusammengestellt.

Capillaritätsconstanten beim Siedepunkt.

			a^2	$^1/_2\, a^2 s$	N
1.	Hexan, normal . . .	C_6H_{14}	4,514	1,386	16,1
2.	Diisobutyl, Octan . .	C_8H_{18}	3,909	1,205	10,5
3.	Diisoamyl, Decan . .	$C_{10}H_{22}$	3,579	1,096	7,7
4.	Amylen	C_5H_{10}	4,852	1,541	22,0
5.	Caprylen	C_8H_{16}	4,080	1,286	11,5
6.	Diallyl	C_6H_{10}	4,627	1,504	18,3
7.	Benzol	C_6H_6	5,245	2,127	27,3
8.	Toluol	C_7H_8	4,746	1,846	20,1
9.	Xylol, ortho 1, 2 . .	C_8H_{10}	4,437	1,677	16,0
10.	Xylol, meta 1, 3 . . .	C_8H_{10}	4,437	1,679	15,9
11.	Xylol, para 1, 4 . . .	C_8H_{10}	4,430	1,670	15,8
12.	Aethylbenzol	C_8H_{10}	4,495	1,710	16,2
13.	Propylbenzol, normal .	C_9H_{12}	4,219	1,561	13,0
14.	Aethyltoluol	C_9H_{12}	4,184	1,546	12,9
15.	Mesitylen	C_9H_{12}	4,085	1,516	12,6
16.	Cymol	$C_{10}H_{14}$	3,839	1,391	10,4
17.	Methylalkohol . . .	CH_3OH	5,107	1,909	59,8
18.	Aethylalkohol . . .	C_2H_5OH	4,782	1,765	38,5
19.	Propylalkohol . . .	C_3H_7OH	4,718	1,762	29,0
20.	Isopropylalkohol . . .	C_3H_7OH	4,592	1,702	28,2
21.	Isobutylalkohol . . .	C_4H_9OH	4,416	1,604	21,7
22.	Isoamylalkohol . . .	$C_5H_{11}OH$	4,289	1,534	17,4
23.	Dimethyläthylcarbinol .	$C_5H_{11}OH$	4,283	1,550	17,6
24.	Allylalkohol	C_3H_5OH	5,006	1,955	33,8
25.	Chloroform	$CHCl_3$	3,150	2,210	18,6
26.	Tetrachlorkohlenstoff .	CCl_4	2,756	2,040	13,3
27.	Aethylenchlorid . . .	$C_2H_4Cl_2$	4,198	2,429	24,6
28.	Aethylidenchlorid . .	$C_2H_4Cl_2$	3,684	2,052	20,8
29.	Propylchlorid	C_3H_7Cl	4,359	1,866	23,8
30.	Aceton	C_3H_6O	5,189	1,947	33,6
31.	Paraldehyd	$C_3H_{12}O_3$	3,530	1,542	11,7
32.	Diäthylacetal . . .	$C_6H_{14}O_2$	3,656	1,346	11,4
33.	Dimethylacetal . . .	$C_4H_{10}O_2$	4,002	1,639	18,4
34.	Aether	$C_4H_{10}O$	4,521	1,571	21,3
35.	Aethylformiat . . .	$C_3H_6O_2$	4,528	1,976	26,8
36.	Propylformiat . . .	$C_4H_8O_2$	4,485	1,811	20,6
37.	Isobutylformiat . . .	$C_5H_{10}O_2$	4,149	1,615	15,8
38.	Isoamylformiat . . .	$C_6H_{12}O_2$	4,064	1,540	13,3

			a^2	$^1/_2 a^2 s$	N
39.	Methylacetat	$C_3H_6O_2$	4,556	2,010	27,2
40.	Aethylacetat	$C_4H_8O_2$	4,268	1,771	20,2
41.	Propylacetat	$C_5H_{10}O_2$	4,022	1,592	15,6
42.	Isobutylacetat	$C_6H_{12}O_2$	3,923	1,489	12,8
43.	Isoamylacetat	$C_7H_{14}O_2$	3,720	1,381	10,6
44.	Methylpropionat	$C_4H_8O_2$	4,289	1,806	20,6
45.	Aethylpropionat	$C_5H_{10}O_2$	3,980	1,584	15,6
46.	Propylpropionat	$C_6H_{12}O_2$	3,804	1,461	12,6
47.	Isobutylpropionat	$C_7H_{14}O_2$	3,544	1,324	10,2
48.	Isoamylpropionat	$C_8H_{16}O_2$	3,459	1,262	8,8
49.	Methylbutyrat	$C_5H_{10}O_2$	4,036	1,625	15,9
50.	Aethylbutyrat	$C_6H_{12}O_2$	3,776	1,454	12,6
51.	Propylbutyrat	$C_7H_{14}O_2$	3,621	1,350	10,4
52.	Isobutylbutyrat	$C_8H_{16}O_2$	3,361	1,221	8,5
53.	Methylisobutyrat	$C_5H_{10}O_2$	3,965	1,595	15,7
54.	Aethylisobutyrat	$C_6H_{12}O_2$	3,692	1,418	12,3
55.	Propylisobutyrat	$C_7H_{14}O_2$	3,544	1,319	10,2
56.	Isobutylisobutyrat	$C_8H_{16}O_2$	3,368	1,220	8,5
57.	Methylvalerianat	$C_6H_{12}O_2$	3,853	1,503	12,9
58.	Aethylvalerianat	$C_7H_{14}O_2$	3,600	1,349	10,8
59.	Propylvalerianat	$C_8H_{16}O_2$	3,459	1,262	8,8.

Literaturnachweis.

Poisson, Nouvelle théorie de l'action capillaire, Paris 1831.

Wolf, Ann. chim. phys. **49**, 259 (1857).

Drion, Ann. chim. phys. **56**, 221 (1859).

Frankenheim, Pogg. Ann. **69**, 177 (1847); Cohäsionslehre, Breslau 1835.

Brunner, Pogg. Ann. **70**, 481 (1847).

Waterston, On capillarity etc., Philosophical Magazine [4] **15** (1858).

Mendelejeff, diese Annalen **119**, 1 (1861); Pogg. Ann. **141**, 618 (1870); Compt. rend. **50**, 52; **51**, 97.

Wilhelmy, Pogg. Ann. **122**, 1; **121**, 44; **119**, 177 (1864).

Bartoli, Beiblätter **4**, 332.

Mousson, Pogg. Ann. **142**, 405 (1871).

Pawlewsky, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **15**, 2460.

Quincke, Pogg. Ann. **105**, **134**, **135**, **138**, **139**, **160**.

Duclaux, Ann. chim. phys. [5] **13**.

Buliginsky, Pogg. Ann. **134**.

Röntgen, Wiedemann's Annalen **3**, 331.

Bède, Mémoires couronnées de Bruxelles **30**.

Simon, Ann. chim. phys. [3] **32**, 5.

Valson, Ann. chim. phys. [4] **20**, 361; Compt. rend. **74**, 103.

Decharme, Ann. chim. phys. [4] **27**, 228.

v. d. Waals, Continuität des gasförmigen u. s. w., übersetzt von Roth, Anhang.

P. Volkmann, Annalen der Physik und Chemie, Neue Folge **11**, 177; **14**, 260; **17**, 353.

Ueber Chlorkalk und Chlorlithion;

von *G. Lunge*.

In einem unter obigem Titel veröffentlichten Aufsatz bekämpft Kraut (diese Annalen **221**, 108 bis 124) die von Naef und mir früher (daselbst **219**, 129) aus unseren Versuchen gezogenen Schlüsse. Dabei sagt er auch, unsere Versuche seien fehlerhaft.

Eine Begründung für diesen Vorwurf ist von Kraut überhaupt nicht versucht worden, und ich vermag durchaus nichts zu finden, worauf er sich beziehen könnte, wenn es nicht wäre, dafs wir das Bleichlithion nicht „im Eis" dargestellt hätten. Nun wären doch ohnehin unsere Versuche nicht darum falsch, weil sie unter etwas anderen Bedingungen als die seinigen angestellt waren; aber wir konnten gar nicht wissen, dafs er sein Bleichlithion „im Eis" gemacht habe, da er hiervon bei der ausführlichen Beschreibung seiner Versuche (da-

selbst **214**, 356) nichts sagt. An einer anderen Stelle (S. 358) heifst es allerdings : „Lithionhydrat wird in völlig trockenem Zustand bei 0⁰ durch Chlor nicht angegriffen", aber hier entstand ja eben *kein* Bleichlithion!

Um nun zu ermitteln, ob wirklich jene Bedingung den ganzen Unterschied im Resultat ausmache, habe ich folgende Versuche angestellt, bei denen völlig trockenes Chlorgas über Lithionhydrat geleitet wurde, das sich in einem von Eis ganz umgebenen Rohr befand. Auch stand der ganze Apparat in einem Raum, dessen Temperatur in dieser Jahreszeit wenig über 0^0 kam. Hinter dem Lithionrohr war ein Chlorcalciumrohr angebracht, das aber nie eine Gewichtszunahme zeigte. Dies ist weniger auffallend, als dafs bei einem von Kraut's Versuchen, wenn er wirklich bei 0^0 gearbeitet hat, sich erhebliche Mengen von Wasser verflüchtigt haben sollen.

Folgendes sind die Resultate meiner Versuche :

1) Reines geschmolzenes LiOH, schnellstmöglich gepulvert und in das Rohr eingeführt, dann einige Stunden chlorirt, gab ein Product mit 4,01 bleichendem und 14,84 Gesammtchlor auf 100 LiOH.

2) Eben solches Lithion, in dem Rohr selbst einige Stunden in einem von Wasser und Kohlensäure freien Luftstrom auf 200^0 erhalten, dann bei 0^0 mit Chlor behandelt, gab 0,53 bleichendes und 3,77 Gesammtchlor auf 100 LiOH.

3) Ein Gemenge von getrocknetem und ein wenig krystallisirtem Lithionhydrat mit 1,96 pC. Wassergehalt, bei 0^0 chlorirt, gab 14,51 bleichendes und 20,13 Gesammtchlor auf 100 LiOH. Chlorsaures Salz wurde weder hier, noch bei den vorigen Versuchen gebildet.

Diese Versuche beweisen, dafs auch bei 0^0 der Verlauf der Reaction derselbe, wie bei unseren zahlreichen früheren bei gewöhnlicher Temperatur angestellten Versuchen, nur natürlich weit langsamer ist. Ferner widerlegen sie zwei

Behauptungen Kraut's, nämlich dafs trockenes LiOH bei 0° kein Chlor aufnehme, und dafs die grofsen von Naef und mir aufgefundenen Mengen von *überschüssigem* Chlorid nur in Folge der höheren Temperatur (circa 15°) entstanden waren.

Abgesehen von der angeblichen Fehlerhaftigkeit unserer Versuche sollen nach Kraut's Ausspruch unsere Schlüsse aus denselben widersinnig sein, und somit auch die Gültigkeit der Formel Cl–Ca–OCl für den Chlorkalk dadurch nicht bewiesen werden. Sein Aufsatz, welcher nicht eine einzige neue *Thatsache* giebt, ist leider in einem solchen Ton geschrieben, dafs ich mir eine weitere Discussion mit ihm versagen mufs. *Widerlegen* kann dies natürlich nichts; ich überlasse das Urtheil über unsere Meinungsverschiedenheiten und über die Berechtigung jenes Tones denen, welche die Frage von beiden Seiten studiren und möchte nur folgende positive Irrthümer in wenigen Worten richtig stellen.

Kraut's eigene Ansicht von der Constitution des Chlorkalks, wonach 4 At. Chlor auf 3 Mol. Kalkhydrat wirken, ist abgesehen von unseren Versuchen durch die unzähligemale in den Fabriken gemachte Beobachtung widerlegt, wonach man Chlorkalk mit über 39 pC. bleichendem Chlor darstellen kann. Schäppi und ich, sowie später Naef und ich kamen durch sorgfältige Arbeit mit reinen Materialien auf 43 pC.

Kraut meint, wir hätten mit absichtlich hergestellten Gemengen von Chlorcalcium und unterchlorigsaurem Kalk arbeiten sollen. Das hat er auch nicht gethan, und es ist unmöglich, weil *reiner* unterchlorigsaurer Kalk überhaupt wohl noch nicht dargestellt worden ist und das bisher, z. B. von Kingzett, erhaltene Product sich mit gröfster Schnelligkeit zersetzte.

Die von Naef und mir neu aufgefundene Reaction, die Zersetzung von Chlorcalcium durch unterchlorige Säure, macht Kraut's Annahme einer gemeinschaftlichen Reaction von Cl_2O

mit CO_2 allerdings völlig unnöthig, da es sich hier nicht nur um spurenweise Zersetzungen, sondern um ähnlich bedeutende Beträge handelt, als man mit jener „gemeinschaftlichen“ Reaction erreicht.

Unsere Angabe, dafs Kraut die Aufnahme von Chlor durch Lithion aus der Gewichtszunahme berechne, wird mathematisch erwiesen durch die Zahlen seines Aufsatzes (diese Annalen **214**, 356, Z. 15 und 19). Dafs hiermit die später von ihm gegebenen Analysen, die neben dem bleichenden noch überschüssiges Chlor zeigen, sowie die Erwähnung einer Zersetzung von unterchlorigsaurem Salz unter Entwicklung von Sauerstoff in directem *Widerspruch* stehen, kann unsere auf Kraut's Zahlen gestützte Angabe nicht zu einer „falschen“ machen; dafs es *uns* nicht obliegt, jenen Widerspruch zu erklären, ist doch sicher. Aber gerade dafs Kraut damals (1882) die Entstehung des überschüssigen Chlorids durch Zersetzung von unterchlorigsaurem Salz erklärte, verbietet ihm jetzt (1883), die von uns *genau ebenso* gegebene Deutung unserer Versuche als widersinnig hinzustellen und die letzteren so zu interpretiren, als dürfe man nicht auf das überschüssige Chlorid, sondern nur auf das bleichende Chlor Rücksicht nehmen. Ob die Umrechnung unserer Versuche nach der von Kraut früher angewendeten, jetzt von ihm selbst als unstatthaft erklärten Additionsmethode richtig ausgeführt war oder nicht, ändert an unserer Verwerfung der letzteren absolut nichts.

Zur Begründung unserer Behauptung, dafs das mit dem einwerthigen Lithium dargestellte Bleichproduct sich gegenüber der Kohlensäure total verschieden von den mit den zweiwerthigen Metallen Ca und Sr dargestellten Producten zeigt, hatten wir zahlreiche und genau verfolgte Versuche mitgetheilt. Da Kraut eine Besprechung derselben nicht einmal versucht, und da aufserdem Trant O'Shea im Octoberheft

des Journal of the Chemical Society (43, 410) durch eine Experimentaluntersuchung von ganz anderem Standpunkt aus zu denselben Ansichten über die Constitution des Chlorkalks wie Naef und ich gekommen ist, so werden wir an diesen Ansichten auch jetzt noch entschieden festhalten müssen, eine weitere Discussion mit Kraut jedoch aus dem oben gegebenen Grund nicht mehr führen.

Zürich, im November 1883.

Zur Kenntnifs der Wismuthsäure;

Versuche von Dr. *Carl Hoffmann*.

Mitgetheilt von A. Geuther.

Ueber die höheren Oxydationsstufen des Wismuths ist, obwohl das Material zu ihrer Darstellung unschwer zu beschaffen und diese selbst keine Schwierigkeiten bietet, doch wenig Genügendes bekannt. Nachdem ihre Existenz durch Buchholz und Brandes aus ihrem Verhalten, mit Salzsäure behandelt Chlor zu entwickeln, erschlossen worden war und Stromeyer ihre Bildung durch Kochen des Wismuthoxyds mit chlorigsaurem Natron, wobei es braun wurde, kennen gelehrt hatte, waren es Jacquelin, Fremy, vorzüglich aber Arppe*), Heintz**) und Schrader***), welche sich mit ihrer Darstellung und Untersuchung beschäftigten. Arppe

*) Berzelius, Jahresber. 23, 123 (1844) und Berzelius, Lehrbuch, V. Aufl., 2, 574; ferner Pogg. Ann. 64, 238.

**) Pogg. Ann. 63, 61.

***) Ueber die höheren Oxydationsstufen des Wismuths. Inauguraldissertation, Göttingen 1861.

und Heintz deshalb, um durch sie Material zur Entscheidung der Frage zu gewinnen, ob dem Wismuthoxyd die Formel BiO oder Bi_2O_3 zukomme.

Arppe glaubte sich berechtigt aus Versuchen, die er früher in Svanberg's und später in Mitscherlich's Laboratorium ausgeführt hatte, folgendes anzunehmen:

1) Kommen Wismuthsalze mit chlorigsaurem Kali oder mit Chlor und Alkali zusammen, so entsteht ein *gelber* Körper, *Wismuthsuperoxydhydrat*, welcher beim Kochen mit Kali Wasser verliert und sich in ein *lichtbraunes* wasserfreies *Wismuthsuperoxyd* von der Formel $Bi_4O_7 = 3Bi_2O_3 + Bi_2O_5$ verwandelt.

Wird das *gelbe* Hydrat dagegen mit einer Auflösung von chlorigsaurem Kali, welches stark alkalisch ist, gekocht, so wird es *dunkelbraun* und ist nun wasserfreies *Wismuthsuperoxyd* von der Formel BiO_2.

2) Wird Wismuthoxyd mit einer äufserst concentrirten Auflösung von caustischem Kali in grofsem Ueberschufs übergossen und in diese Mischung unter fortwährendem raschen Kochen Chlorgas geleitet, so wird es in ein schön *rothes* schweres Pulver verwandelt, welches hauptsächlich *Wismuthsäurehydrat* ist, aber auch Kali und die niedrigeren Oxydationsstufen des Wismuthoxyds eingemengt enthält. Wird der rothe Körper mit nicht zu viel verdünnter Salpetersäure digerirt, so wird er zu $Bi_2O_5 + OH_2$ *ohne Farbenänderung*. Wird er aber mit mehr Salpetersäure behandelt, so geht er unter Sauerstoffentwicklung in einen Körper von *hellerer Farbe* und geringerem Sauerstoffgehalt über, $Bi_2O_3 + 4Bi_2O_5 + 6OH_2$, und wird er mit Salpetersäure länger gekocht, so verliert er noch mehr Sauerstoff und verwandelt sich in einen *orangegelben* Körper von der Zusammensetzung $Bi_8O_{18} + 4OH_2 = Bi_2O_3 + 3Bi_2O_5 + 4OH_2$.

3) Wird Wismuthoxyd ebenso wie unter 2) behandelt, aber weniger Kalilösung angewandt, so erhält man die *braune, kalifreie* und *wasserfreie Wismuthsäure,* Bi_2O_5, welche beim Kochen mit Salpetersäure in ein *grünes Oxyd* von der Formel $Bi_8O_{18} = Bi_2O_3 + 3 Bi_2O_5$ verwandelt wird. Die wasserfreie Säure vereinigt sich nicht mit Kali; wenn man sie aber damit kocht und Chlor einleitet, so wird sie allmählich in die rothe wasserhaltige Säure verwandelt.

4) Das Wismuthsäurehydrat ist in kochendem caustischen Kali etwas auflöslich. Aus der Auflösung, welche farblos ist, wird durch Sättigung mit einer Säure ein weifser oder röthlicher Niederschlag ausgeschieden. Die bei weitem gröfsere Menge aber, welche nicht aufgelöst worden ist und ihre *rothe* Farbe beibehalten hat, enthält bedeutend Kali, welches durch Waschen nicht entfernt werden kann; die Formel des Salzes ist $2 Bi_2O_5, K_2O, OH_2 = Bi_2O_5, OK_2 + Bi_2O_5, OH_2$.

Diese Angaben Arppe's sind in mehrfacher Hinsicht ungenau:

1) erhält man bei der Einwirkung von chlorigsaurem Salz auf Wismuthoxyd stets ein *alkalihaltiges* und niemals ein alkalifreies Product, wie schon Jacquelin fand, ebenso entstehen stets *alkalihaltige* Verbindungen, wenn man Chlor zu einer mit Wismuthoxyd vermischten Kalilösung leitet, wie Heintz und Schrader bewiesen und es ebenso die unten folgenden Versuche zeigen. Das Wismuthsuperoxydhydrat sowohl als das wasserfreie Superoxyd von Arppe können also *nicht kalifrei*, sondern müssen *kalihaltig* gewesen sein. Ebenso mufs seine wasserfreie Wismuthsäure Kali enthalten haben *).

2) Wird bei der Behandlung der ursprünglich entstandenen Verbindungen mit verdünnter Salpetersäure ihnen nicht

*) Arppe giebt leider meist nicht genau an, wie er die Verbindungen analysirt hat.

blofs das Alkali entzogen, sondern sie *verlieren* zugleich damit auch *Sauerstoff*. Deshalb kann das rothe alkalihaltige Wismuthsäurehydrat durch Behandlung mit verdünnter Salpetersäure *nicht* zu alkalifreiem *Wismuthsäurehydrat* geworden sein.

Heintz erhielt bei Anwendung von concentrirter Kalilösung nach dem Einleiten von Chlorgas nie ein Product von rother, sondern nur solche von ockergelber Farbe. Diese waren *kalihaltig* und wurden durch wiederholte sehr gelinde Digestion mit verdünnter Salpetersäure von 1,15 spec. Gew. kalifrei und zu *braunem Wismuthsuperoxyd*, BiO_2. Durch Kochen mit concentrirter Essigsäure konnte nicht alles Alkali entfernt werden. Das ockergelbe Product glaubte Heintz als ein Gemenge von Wismuthoxyd und einer Kali und Wasser haltenden Verbindung des Wismuthsuperoxyds, nämlich als $4BiO_2, K_2O + 3H_2O$ ansehen zu müssen.

Schrader erhielt bei der Einwirkung von Chlorgas auf in Kalilauge suspendirtes Wismuthoxyd, während die Kalilauge *kochte* und das Chlor nur so lange zugeleitet wurde, als die Flüssigkeit noch *alkalisch* reagirte, chlorfreie aber *kalihaltige* Producte und zwar :

1) bei Anwendung einer verdünnten Kalilauge von 1,055 spec. Gew. *braune* kalihaltige Producte, welche um so sauerstoffreicher waren, je mehr im Verhältnifs zum Wismuthoxyd Kalilauge angewandt worden war, je länger das Chlor also zugeleitet werden konnte. Diese braunen Producte waren die sauerstoffreichsten, welche er überhaupt erhielt *).

2) Bei Anwendung einer concentrirteren Kalilauge vom spec. Gew. 1,385 *schwarze*, *gelbe* oder *orangefarbene* kali-

*) Ein solches enthielt 78,9 pC. Wismuth, 13,3 pC. Sauerstoff, 8,1 pC. Kali, entspricht also nahezu der Formel $7Bi_2O_5 + 2Bi_2O_3 + 4K_2O = 8BiO_3K + 3Bi_2O_5 + 2Bi_2O_3$, welche verlangt 78,6 pC. Wismuth, 13,6 pC. Sauerstoff und 7,8 pC. Kali.

haltige Producte, je nachdem weniger oder mehr Kalilösung genommen worden war, von nahezu derselben Zusammensetzung aber geringerem Sauerstoffgehalt als die vorhergehenden, welche von verdünnter Salpetersäure wenig angegriffen, von concentrirter dagegen in *orangegelbes Wismuthsuperoxydhydrat,* $BiO_2 + H_2O$ verwandelt werden. Am meisten von diesem letzteren lieferte das orangefarbene Product, am wenigsten das schwarze.

3) Bei Anwendung einer so concentrirten Kalilauge, dafs sie beim Erkalten erstarrt, *rothe* kalihaltige Producte, welche noch sauerstoffärmer als die vorhergehenden waren, auch bei wiederholter Behandlung mit gleicher Kalilauge und Chlor nicht sauerstoffreicher wurden und mit concentrirter Salpetersäure gekocht *dasselbe* Wismuthsuperoxydhydrat, $BiO_2 + H_2O$, wie die vorigen, hinterliefsen.

Die Versuche von Schrader zeigen also, dafs, um zu der höchsten Oxydationsstufe des Wismuths zu gelangen, es nicht wohl räthlich erscheint, zu concentrirte Lösungen von Kalilauge anzuwenden, weil sonst an Stelle des in alkalischer Flüssigkeit kräftig oxydirend wirkenden *Hypochlorits* das unter diesen Umständen nicht oxydirend wirkende *Chlorat* in gröfserer Menge entsteht, und dafs es nothwendig ist die *Einwirkung bei Siedehitze längere Zeit dauern zu lassen* oder, was dasselbe ist, das erhaltene Product derselben Einwirkung wiederholt von neuem auszusetzen.

Zuletzt hat Bödecker *) eine „Darstellung der Wismuthsäure" angegeben. Nach ihm soll das „dunkelbraune Pulver, welches sich abscheidet, wenn man eine Lösung von Wismuthnitrat mit einer concentrirten Lösung von Cyankalium im Ueberschufs versetzt", Wismuthsäurehydrat, $Bi_2O_7H_4$, sein. Weiter unten wird gezeigt werden, dafs dieses dunkelbraune

*) Diese Annalen **123**, 61.

Pulver, welches nur entsteht, wenn man sulfocyanhaltiges Cyankalium anwendet, *Wismuthdisulfid*, Bi_2S_2, nicht aber Wismuthsäure ist.

I. *Versuche mit Kalilauge vom spec. Gew. 1,08 und Wismuthhydroxyd.*

Das zu den Versuchen benutzte Kaliumhydroxyd war gewöhnliches Stangenkali, von dem die durch Asbest filtrirte ganz klare Lösung (1 Th. Kali, 9 Th. Wasser) angewandt wurde. Das Wismuthhydroxyd wurde noch feucht in diese gegeben.

Erster Versuch. — Angewandt wurden: 20 g Wismuthhydroxyd und 500 g Kalilauge. Das Chlor wurde in die kalte Flüssigkeit eingeleitet. Das Wismuthhydroxyd wurde erst *schmutzig gelb,* später *dunkelgelb* und zuletzt *lichtbraun.* Da die Farbe des Oxyds sich nicht weiter veränderte und die Flüssigkeit nach unterchloriger Säure roch, so wurde mit dem Einleiten von Chlor aufgehört, Kalilauge so lange zugefügt, bis der Geruch nach unterchloriger Säure verschwunden und alkalische Reaction eingetreten war. Darauf wurde bis zum Sieden erhitzt und so lange gekocht, bis die nun viel dunkler werdende Verbindung sich nicht weiter veränderte. Ueberschüssiges Kaliumhypochlorit war vorhanden, denn eine Probe der Flüssigkeit färbte Wismuthhydroxyd in der Kälte gelb und beim Erwärmen dunkelbraun. Die dunkelbraune Wismuthverbindung war schwer und setzte sich leicht ab. Die überstehende Lauge war von einem Mangangehalt des käuflichen Kali's rosenroth gefärbt. Der entstandene braune Körper wurde nun mit Wasser so oft ausgekocht, bis dasselbe eine alkalische Reaction nicht mehr zeigte. Dabei wurde der Körper etwas heller von Farbe und vertheilte sich zum Theil so fein, daſs er durchs Filter lief und sich sehr viel langsamer absetzte.

Nach dem Trocknen über Schwefelsäure wurde der nun rothbraune unkrystallinische Körper der Analyse unterworfen.

Zu dem Ende wurde eine abgewogene Menge zunächst auf 100° und später auf 150° erhitzt, wobei das Gewicht unverändert blieb. Da beim Erhitzen im Röhrchen auch kein Wasser zu bemerken war, ist also der Körper über Schwefelsäure getrocknet wasserfrei. Er wurde in der kleinsten Menge Salzsäure bei gelinder Wärme gelöst, die Lösung hierauf mit viel kaltem Wasser versetzt und das ausgeschiedene Wismuthoxychlorid, nachdem es durch längeres Stehen sich fast vollständig abgesetzt hatte, auf einem gewogenen Filter gesammelt und nach dem Trocknen bei 100° gewogen. In das Filtrat wurde sodann Schwefelwasserstoffgas geleitet, wobei gewöhnlich kein Niederschlag mehr entstand, dann wurde es, zuletzt im Platintiegel, zur Trockne gebracht, der Rückstand von Kaliumchlorid in neutralem Sulfat übergeführt und gewogen.

a) 0,4395 g gaben 0,452 BiOCl, entspr. 0,36298 Bi = 82,6 pC., und 0,0245 K_2SO_4, entspr. 2,5 pC. K.

b) 0,4165 g gaben 0,428 BiOCl, entspr. 0,3433 Bi = 82,4 pC., und 0,0235 K_2SO_4, entspr. 2,5 pC. K.

Diese Resultate entsprechen nahezu der Formel $Bi_{12}O_{29}K_2$ $= 2 BiO_3K, 4 Bi_2O_5, Bi_2O_3$, welche verlangt 82,3 pC. Wismuth und 2,5 pC. Kalium. Daraus geht hervor, dafs zwar der *gröfste Theil* des Wismuths in der Verbindung als *Wismuthsäure* vorhanden war, aber doch auch noch ein Theil als Wismuthoxyd.

Die Frage, ob durch wiederholte Behandlung des so erhaltenen Products mit Kalilauge und Chlor der ganze Wismuthgehalt desselben in Wismuthsäure übergeführt werden könne, wird durch den nachfolgenden Versuch beantwortet. Das erhaltene Product wurde benutzt, um sein Verhalten Säuren gegenüber zu prüfen, resp. zu sehen, ob es durch diese ohne Zersetzung von Kali befreit werden könne.

Salpetersäure war dazu nicht geeignet, denn schon von der verdünnten, kalten Säure wurde der Körper unter

Sauerstoffentwicklung verändert, wobei seine Farbe in Gelbroth überging; schliefslich wurde er fast ganz gelöst. Deshalb wurde eine schwächere Säure angewandt, nämlich verdünnte Essigsäure, und der Körper so lange mit immer neuen Mengen derselben gekocht, als noch Wismuth in Lösung ging. Um nicht zu grofse Menge der Säure zu gebrauchen, wurde von Zeit zu Zeit die Säure abdestillirt, wobei sich dann in farblosen atlasglänzenden Blättchen *Wismuthacetat* von der Formel $BiO(C_2H_3O_2)$ ausschied *). Zuletzt blieb, durch die Essigsäure nicht weiter veränderlich, ein *orangefarbenes* homogenes amorphes Pulver übrig, welches beim Trocknen über Schwefelsäure etwas dunkler von Farbe wurde. Seine Menge betrug auf 20 g angewandtes Wismuthhydroxyd nur 1 g.

0,551 g des bei 100° bis zum constanten Gewicht getrockneten Körpers gaben 0,581 BiOCl, entspr. 0,4665 Bi = 84,7 pC., und 0,0065 K_2SO_4, entspr. 0,5 pC. K.

Zieht man den Kaliumgehalt als Kali ab, so behält man 84,7 pC. Wismuth auf 14,7 pC. Sauerstoff übrig, was einem Mischungsgewichtsverhältnifs von Bi_4O_9 entspricht, d. h. einer Verbindung von $3\,Bi_2O_5, Bi_2O_3$.

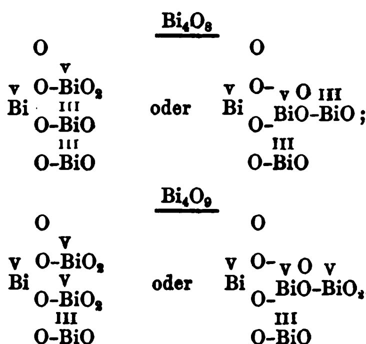
	Berechnet	Gefunden
Bi_4	85,4	85,2
O_9	14,6	—
	100,0.	

Schrader **) erhielt einen „nach dem Trocknen tiefbraunen Körper", welcher, mit dem gröfsten Ueberschufs verdünnter Kalilauge vom spec. Gew. 1,055 dargestellt 8,1 pC. K_2O enthielt und (kalifrei berechnet) demselben Verhältnifs von Wismuth und Sauerstoff (Bi_4O_9) entsprach; als dieser „mit so verdünnter Salpetersäure, als irgend zulänglich, um die Abscheidung von basischem Salz zu verhindern, so lange macerirt wurde, bis er von homogener

*) Die Analyse ergab 72,8 pC. und 73,6 pC. Wismuth, die Formel verlangt 73,7 pC. Wismuth.

**) a. a. O. S. 14.

brauner Farbe war“, wobei Sauerstoffentwicklung sich bemerkbar machte, wurde er „kalifrei“, ergab aber immer noch bei der Analyse 4 Mgt. Wismuth auf 8,5 Mgt. Sauerstoff. Auch selbst, als er mit verdünnter Salpetersäure rasch aufgekocht worden war, entsprach die Zusammensetzung noch dem Verhältnifs von 4 Mgt. Wismuth zu 8,36 Mgt. Sauerstoff, und erst als er mit „verdünnter Salpetersäure einen Tag lang in sehr gelinder Wärme digerirt“ wurde, war seine Zusammensetzung der Formel BiO_2 entsprechend. Danach kann es also keinem Zweifel unterliegen, dafs die bei der Einwirkung von Chlor und einer genügenden Menge verdünnter Kalilauge in der Siedehitze entstehenden Producte durch verdünnte Säuren, am besten Essigsäure in Wismuthsuperoxyde übergehen, deren Sauerstoffgehalt gröfser ist, als der Formel BiO_2 entspricht. Die Verbindungen Bi_4O_8 und Bi_4O_9 können folgende Constitution haben :



Möglich wäre es, dafs auch noch die Verbindung : Bi_4O_7 $= Bi_2O_5, 3\,Bi_2O_3$ d. i. $\overset{v}{Bi}(O\!-\!\overset{III}{Bi}O)_3$ existirte, welche Zusammensetzung A r p p e seinem Wismuthsuperoxyd (vgl. oben) zuschreibt.

Zweiter Versuch. — Da, wie oben mitgetheilt wurde, die nach dem ersten Versuch dargestellte Verbindung nicht alles Wismuth in Form von Wismuthsäure d. h. als pentavalentes, sondern noch einen Theil als Wismuthoxyd d. h. als triva-

lentes Metall enthielt, so wurde nun bei einer neuen Darstellung versucht, ob das gewonnene dunkelbraune Product, wenn man es, ohne zu trocknen, mehrmals derselben Einwirkung aussetzt, nicht so sauerstoffreich erhalten werden könne, dafs alles Wismuth nun als pentavalentes in der Verbindung enthalten sei. Deshalb wurde das aus 20 g Wismuthhydroxyd dargestellte Product *dreimal* wieder so behandelt, wie zu seiner Darstellung verfahren war. Dies Product war etwas dunkler von Farbe geworden. Es wurde nun ebenso wie das frühere behandelt. Es ist amorph. Ueber Schwefelsäure getrocknet besitzt es eine *dunkelrothbraune* Farbe.

a) 0,501 g über Schwefelsäure getrocknet verloren bei 100° 0,0025 und bei 150° noch 0,0035; die verbliebenen 0,495 gaben 0,5040 BiOCl, entspr. 0,4047 Bi = 81,8 pC. und 0,029 K_2SO_4, entspr. 2,6 pC. K, auf völlig getrocknete Substanz berechnet.

b) 0,5185 g der über Schwefelsäure länger als a. getrockneten Substanz verloren bei 100° 0,002 und bei 150° noch 0,002; die verbliebenen 0,5145 gaben 0,524 BiOCl, entspr. 0,4208 Bi = 81,8 pC. und 0,0305 K_2SO_4, entspr. 2,7 pC. K, auf völlig trockne Substanz berechnet.

Daraus berechnet sich für die Substanz die Formel: $Bi_{12}O_{31}K_2 = 2\,BiO_3K + 5\,Bi_2O_5$, wie folgende Zusammenstellung zeigt:

	Berechnet	Gefunden	
		a.	b.
Bi_{12}	81,4	81,8	81,8
O_{31}	16,0	—	—
K_2	2,6	2,6	2,7
	100,0.		

Die Substanz ist also durch *wiederholte Behandlung* mit *unterchlorigsaurem Salz* in der That *sauerstoffreicher* und zu einer Verbindung geworden, welche nun *alles* Wismuth als *pentavalentes* enthält.

Die Säure, von welcher der erhaltene Körper das Kalisalz darstellt, ist nach dem Typus: $2\,BiO_3H + n\,Bi_2O_5$ zusammengesetzt, ein Typus, der sich bei Salzen verschiedener ähnlichen Säuren, wie der Vanadinsäure ($2\,VO_3H + V_2O_5$ und

$2\,VO_3H + 2\,V_2O_5$) und der Niobsäure ($2\,NbO_3H + 2\,Nb_2O_5$) wiederfindet.

Dieses dunkelrothbraune *Kalium-hexa-Bismuthat* zeigt folgendes Verhalten :

1) Von verdünnter *Salpetersäure* wird es schon in der Kälte angegriffen, indem seine Farbe heller roth wird, und in der Siedhitze vollständig unter Sauerstoffentwicklung zu Wismuthnitrat gelöst.

2) Von verdünnter *Chlorwasserstoffsäure* wird es in der Kälte rasch unter Chlorentwicklung aufgelöst.

3) *Oxalsäure* verwandelt es schon in der Kälte unter Bildung von Kohlensäure in weifses krystallinisches unlösliches Wismuthoxalat.

4) Von verdünnter *Schwefelsäure* wird es weder in der Kälte, noch in der Siedhitze vollständig aufgelöst, sondern nur zum Theil und unter Sauerstoffentwicklung in einen lichtbraunen Körper, offenbar BiO_2, übergeführt.

5) Von *schwefliger Säure* werden selbst in der Siedhitze nur Spuren gelöst; die Farbe des Rückstandes wird heller. Bei Gegenwart kleiner Mengen einer stärkeren Säure, wie Schwefelsäure, geht die Lösung dagegen rasch von statten.

6) Durch *Schwefelwasserstoffwasser* wird es zu schwarzem Wismuthsulfid und Schwefel.

7) Von unterschwefligsaurem Natron wird es nicht verändert.

8) Von einer Lösung des *sauren Kaliumsulfats* wird es schon bei 40 bis 50°, rascher beim Kochen unter Sauerstoffentwicklung zersetzt, die zurückbleibende gelblich weifse Substanz enthält Kalium, Wismuth und Schwefelsäure. Aus der sauren Sulfatlösung scheidet sich beim Erkalten ein weifses, grob krystallinisches, in kaltem Wasser schwer, in heifsem leicht lösliches Pulver ab, das ebenfalls Kalium, Wismuth und Schwefelsäure enthält.

II. *Versuch mit Kalilauge vom spec. Gewicht 1,128 und Wismuthhydroxyd.*

Angewandt wurden 25 g frisch gefälltes noch feuchtes Wismuthhydroxyd und 400 g Kalilauge (4 Th. Kali, 25 Th. Wasser). Im Uebrigen wurde genau verfahren, wie bei den vorigen Versuchen. Das Endproduct von der *einmaligen* Einwirkung war ein dunkelkaffeebraunes Pulver, das mit Wasser anhaltend und so oft ausgekocht wurde, als eine alkalische Reaction der Flüssigkeit noch zu bemerken war. Ueber Schwefelsäure getrocknet und analysirt gab es folgende Resultate :

0,545 g verloren bei 100° noch 0,008 Wasser und bei 150° nichts mehr. Diese 0,537 lieferten 0,550 BiOCl, entspr. 0,4416 Bi = 82,2 pC. und 0,039 K_2SO_4, entspr. 3,25 pC. K.

Da diese Zusammensetzung nicht ganz, aber doch nahe mit der übereinstimmt, welche das Salz $Bi_{12}O_{31}K_2$ erfordert, so wurde die trockne Substanz in dieselbe Menge neuer Kalilauge gebracht und abermals der Einwirkung von Chlor etc. unterworfen. Das nun erhaltene durch siedendes Wasser vollkommen ausgewaschene und über Schwefelsäure getrocknete Product ergab bei der Analyse :

a) 0,5475 g verloren beim Erhitzen auf 100° 0,0085 und beim Erhitzen auf 150° noch weiter 0,002. Diese 0,537 trockne Substanz gaben 0,543 BiOCl, entspr. 0,43606 Bi = 81,2 pC. und 0,0335 K_2SO_4, entspr. 2,8 pC. K.

b) 0,5675 g verloren bei 100° 0,0090 und beim Erhitzen auf 150° noch 0,001. Diese 0,5575 trockne Substanz lieferten 0,568 BiOCl, entspr. 0,4561 Bi = 81,8 pC. und 0,035 K_2SO_4, entspr. 2,8 pC. K.

Daraus ergibt sich, dafs der erhaltenen Substanz in der That die Zusammensetzung $Bi_{12}O_{31}K_2$ zukommt, dafs also auch bei Anwendung einer concentrirteren Kalilauge, als bei den früheren Versuchen angewandt worden war, wenn man das erst entstandene Product nur wiederholt der oxydirenden Wirkung des Chlors aussetzt, dieselbe Verbindung entsteht.

	Berechnet	Gefunden	
		a.	b.
Bi_{12}	81,4	81,2	81,8
O_{31}	16,0	—	—
K_2	2,6	2,8	2,8
	100,0.		

III. *Versuch mit Kalilauge vom spec. Gewicht 1,539 und Wismuthhydroxyd.*

40 g feuchtes Wismuthhydroxyd wurden in 450 g Kalilauge (1 Th. Kali, 2 Th. Wasser) suspendirt und Chlor eingeleitet. Das weiſse Wismuthhydroxyd wurde dabei gelb. Die nach unterchloriger Säure riechende Flüssigkeit wurde nun, ebenso wie früher, mit so viel Kalilauge derselben Concentration versetzt, bis der Geruch verschwunden war und alles zusammen gekocht. Das gelb gewordene Wismuthhydroxyd wurde nun weiter verändert, zuerst wurde es dunkelgelb, dann gelblichbraun, dunkelbraun und zuletzt *dunkelviolettbraun*. Die vom Mangan röthlich gefärbte Flüssigkeit wurde vom schweren Pulver leicht durch Decantation getrennt, das letztere von Neuem mit derselben Menge Kalilauge wie zuerst übergossen, wieder Chlor zugeleitet und ganz so verfahren wie beim erstenmale. Viermal wurde diese gleiche Behandlung wiederholt. Darauf wurde es mit siedendem Wasser so lange behandelt, als dasselbe noch eine alkalische Reaction erkennen lieſs und das nun *dunkelrothbraun* gewordene amorphe Pulver über Schwefelsäure getrocknet und analysirt.

a) 0,560 g verloren beim Erhitzen auf 150° noch 0,007 Wasser und die verbleibenden 0,5530 gaben 0,544 BiOCl, entspr. 0,4368 Bi = 79,0 pC. und 0,061 K_2SO_4, entspr. 4,9 pC. K.

b) 0,6025 g verloren beim Erhitzen auf 150° noch 0,0095 Wasser und die verbleibenden 0,593 gaben 0,583 BiOCl, entspr. 0,468 Bi = 78,9 pC. und 0,02918 K_2SO_4, entspr. 4,9 pC. K.

Darnach kommt dem Salz die Formel $Bi_3O_8K = BiO_3K + Bi_2O_5$ zu.

	Berechnet	Gefunden	
		a.	b.
Bi_3	79,0	79,0	78,9
O_8	16,1	—	—
K	4,9	4,9	4,9
	100,0.		

Dieses Salz stimmt mit dem früher bei Anwendung verdünnterer Lauge erhaltenen Salz darin überein, dafs es *alles* Wismuth im *pentavalenten* Zustande enthält, unterscheidet sich aber von ihm dadurch, dafs es bei fast gleichem Sauerstoffgehalt *kaliumreicher* und wismuthärmer als jenes ist.

Einwirkung von Kohlensäure auf das Salz. — Aus diesem Salz wurde nun versucht das Kali zu entfernen und die Wismuthsäure rein zu erhalten. Da dies, wie die Versuche mit dem früher erhaltenen Salz, in Uebereinstimmung auch mit den Angaben anderer Forscher zeigen, durch stärkere Säure nicht ohne gleichzeitige Zersetzung des Restes zu erreichen ist, so wurde versucht es mit einer der schwächsten Säuren, nämlich der *Kohlensäure* zu ermöglichen. Das Salz wurde also einer wiederholten Behandlung mit wässriger Kohlensäure-Lösung in der Art unterworfen, dafs es in einem geräumigen Kolben, welcher zwei Dritttheile mit Wasser gefüllt, in welches anhaltend Kohlensäuregas geleitet worden war, in gelinder Wärme unter öfterem Umschütteln je 24 Stunden digerirt wurde. Die jedesmal abgegossene Flüssigkeit wurde filtrirt, zur Trockne eingedampft und das vorhandene Kali durch Weinsäure nachgewiesen. Da das Glas des Kolbens etwas mit angegriffen wurde, so war im Rückstand neben Kaliumcarbonat auch Kieselsäure vorhanden. Nachdem das Salz 24 mal auf diese Weise behandelt worden war und, während anfangs verhältnifsmäfsig viel Kaliumcarbonat in Lösung gingen, die letztenmale durch Weinsäure weder ein Aufbrausen noch ein Niederschlag, auch nach Zusatz von absol. Alkohol, bemerkt werden konnte, wurde die Einwirkung als beendet angesehen, und die nun an

Farbe viel *heller* gewordene Substanz über Schwefelsäure getrocknet und analysirt. Sie stellte so ein *hellleberbraunes* amorphes Pulver dar.

a) 0,631 g verloren bei 100° nichts an Gewicht, bei 150° nur 0,0015; die verbliebenen 0,6295 lieferten 0,650 BiOCl und 0,018 K_2SO_4.

b) 0,6255 g verloren bei 100° nichts an Gewicht, bei 150° 0,0025; die verbliebenen 0,6230 gaben 0,643 BiOCl und 0,0165 K_2SO_4.

c) 0,4325 g bei 150° getrocknete Substanz gaben im Sauerstoffgas geglüht *kein* Wasser und erlitten 0,029 Glühverlust = 6,6 pC. Sauerstoff.

Aus diesen Resultaten ersieht man, dafs die Substanz noch eine kleine Menge Kali enthält. Für dieselbe läfst sich, dieses als wesentlich mit berücksichtigt, die Formel $Bi_{18}O_{33}K = BiO_3K + 6\,Bi_2O_5$ aufstellen.

	Berechnet	Gefunden a.	Gefunden b.
Bi_{18}	82,8	82,9	82,9
O_{33}	16,0	—	—
K	1,2	1,2	1,4
	100,0.		

Berechnet man die Substanz *kalifrei*, so erhält man :

	Berechnet	Gefunden a.	Gefunden b.
Bi_2	84,0	84,2	84,1
O_5	16,0	—	—
	100,0.		

	Berechnet	Gefunden
Bi_2O_3	93,6	93,1
O_2	6,4	6,6
	100,0.	

Ob der letzte Rest von Kalium durch Kohlensäure noch wegzunehmen ist und die Substanz durch etwas Kaliumbismuthat verunreinigte Wismuthsäure zu betrachten ist, mufs dahin gestellt bleiben, jedenfalls wird dies nur schwierig möglich sein. Auf alle Fälle ist aber so viel aus diesem Versuch bestimmt zu erkennen, dafs es kein Wismuthsäurehydrat, sondern nur ein *Wismuthsäureanhydrid* giebt, ebenso wie es kein Vanadinsäurehydrat, sondern nur ein Vanadinsäureanhydrid giebt.

IV. *Versuche mit Kalilauge vom spec. Gew. 1,539 und Wismuthoxyd.*

Arppe wandte bei seinen Versuchen stets Wismuthoxyd und nicht Hydroxyd an, und will so kalihaltiges Wismuthsäurehydrat oder kalifreies Wismuthsäureanhydrid erhalten haben, je nachdem er mehr oder weniger von ganz concentrirter (beim Erkalten erstarrender) Kalilauge anwandte, Schrader erhielt dagegen sehr kalireiche (6 bis 12 pC. K_2O haltende) und nicht sehr sauerstoffreiche Producte.

Erster Versuch. — Um den Unterschied kennen zu lernen, den die Anwendung des gelben krystallinischen Wismuthoxyds an Stelle des weifsen Wismuthhydroxyds bewirke, wurde auch bei diesen Versuchen Kalilauge, die durch Auflösen von 1 Th. Kali in 2 Th. Wasser erhalten worden war, angewandt. Hierbei wurde, während die Flüssigkeit siedete, das Chlor eingeleitet, im Uebrigen aber so wie bei den vorhergehenden Versuchen verfahren. Das Wismuthoxyd wurde dabei zuerst dunkelgelb, dann lichtbraun, dunkelbraun, rothbraun und zuletzt dunkelviolettbraun. Eine schön rothe Verbindung, wie sie Arppe und Schrader bei Anwendung der höchst concentrirten Kalilösung beobachteten, entsteht hierbei nicht. Die Flüssigkeit roch nach unterchloriger Säure. Sie wurde nach dem Absitzen des schweren dunkelviolettbraunen Pulvers, welches noch die krystallinische Beschaffenheit des angewandten Wismuthoxyds besafs, decantirt und das Pulver mit *kaltem* Wasser rasch ausgewaschen, bis dasselbe keine alkalische Reaction mehr zeigte. Als jetzt siedendes Wasser aufgegossen wurde, trat von Neuem eine bedeutende alkalische Reaction auf, so dafs also *heifses Wasser schon einen Theil des gebundenen Kali's aus der Verbindung wegzunehmen vermag.* Nun wurde die Substanz so lange mit siedendem Wasser behandelt, als das letztere noch alkalische Reaction annahm. Um dies zu erreichen war ein 90 bis 100 maliges Auskochen

nöthig. Der Körper hatte seine krystallinische Structur dabei nicht verloren, sondern nur einen Stich ins broncefarbene angenommen.

a) 0,5185 g über Schwefelsäure getrocknet verloren bei 100° 0,001 und bei 150° weiter 0,009 Wasser. Die so getrockneten 0,5075 Substanz gaben 0,5205 BiOCl, 0,0370 K_2SO_4, entspr. 82,4 pC. Bi und 3,14 pC. K.

b) 0,5095 g über Schwefelsäure getrocknet verloren bei 100° 0,001 und bei 150° weiter 0,0075 Wasser. Die so getrockneten 0,5010 Substanz gaben 0,5135 BiOCl, und 0,0365 K_2SO_4, entspr. 82,4 pC. Bi und 3,25 pC. K.

Aus diesen Resultaten berechnet sich nahezu die Formel:



$$Bi_{18}O_{45}K_4 = 4\,BiO_3K + 6\,Bi_2O_5 + Bi_2O_3,$$

welche verlangt 81,2 pC. Wismuth, 15,4 pC. Sauerstoff und 3,3 pC. Kalium.

Zweiter Versuch. — Da das erhaltene Product nach diesen analytischen Resultaten wahrscheinlich noch trivalentes Wismuth enthielt, so wurde, um auch dieses noch mit mehr Sauerstoff zu verbinden, ein neuer Versuch angestellt.

40 g Wismuthoxyd wurden wieder mit 450 g Kalilauge zusammengebracht und in der Siedhitze Chlor eingeleitet. Die Erscheinungen waren dieselben wie im vorigen Versuch. Nach dem Decantiren der ersten Flüssigkeit wurde der dunkelviolette Körper abermals mit der gleichen Menge Kalilauge übergossen und Chlor in der Siedhitze zugeleitet. Das nun erhaltene Product wurde jetzt *nur* mit *kaltem* Wasser gewaschen, bis dasselbe keine alkalische Reaction mehr zeigte, auf einem Filter gesammelt, zwischen Fliefspapier geprefst und über Schwefelsäure getrocknet. Darnach war es fast schwarz und von krystallinischem Aussehen.

a) 0,505 g solcher Substanz verloren bei 100° nur 0,0015 und bei 150° nur noch weiter 0,002; die verbliebenen 0,5015 lieferten 0,5115 BiOCl, und 0,0565 K_2SO_4.

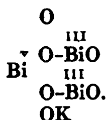
b) 0,4645 g desgl. verloren bei 100° nur 0,0015 und bei 150° noch weiter 0,002; die verbliebenen 0,4615 lieferten 0,4710 BiOCl, und 0,052 K_2SO_4.

Daraus berechnet sich die Formel $Bi_3O_6K = BiO_3K + Bi_2O_3$.

	Berechnet	Gefunden	
		a.	b.
Bi_3	82,1	81,9	82,0
O_6	12,6	—	—
K	5,1	5,0	5,0
	100,0.		

Durch diese *erneute Behandlung* der Substanz mit *concentrirter* Kalilauge und Chlor in der Siedhitze hat sich also ihr *Sauerstoffgehalt* nicht vergröſsert, sondern im Gegentheil *vermindert*, dagegen ihr *Wismuth-* und *Kalium*-Gehalt *vermehrt* *).

Dieser Körper ist analog zusammengesetzt wie die Verbindung $Bi_3O_8K = BiO_3K + Bi_2O_5$ (vgl. oben S. 122), nur daſs in ihm an Stelle des Wismuthsäureanhydrids Wismuthoxyd enthalten ist. Man kann ihm die Formel geben :



Dritter Versuch. 40 g noch feuchtes *Wismuthhydroxyd* wurden in 450 g Kalilauge suspendirt, die Flüssigkeit zum Sieden erhitzt und während dieselbe beständig kochte, Chlor eingeleitet. Das anfangs weiſse Hydroxyd wurde lichtgelb, dann dunkelgelb, dann schmutzig braun, dann dunkelbraun und schlieſslich violettbraun. Da die Flüssigkeit noch kaum nach unterchloriger Säure roch, wurde mit dem Einleiten von Chlor fortgefahren. Dabei ging die violettbraune Farbe in eine grünlichbraune und schlieſslich in eine *graugrüne* über, welche nun blieb. Die Lauge roch stark nach unterchloriger Säure.

Die Lauge wurde abgehoben, der graugrüne Körper mit Wasser von 50 bis 60° so lange gewaschen als noch eine alkalische Reaction zu bemerken war und dann über Schwefelsäure getrocknet. Jetzt stellte er ein *olivengrünes* Pulver dar. Er hatte krystallinische Beschaffenheit, ein Zeichen offen-

*) Zu ähnlichen Resultaten gelangte auch Schrader a. a. O. S. 29.

bar, dafs das angewandte Wismuthhydroxyd durch die siedende Kalilauge erst in krystallinisches Wismuthoxyd übergeführt worden war, ehe das Chlor auf dasselbe höher oxydirend einwirkte. Er enthielt *keine Spur von Chlor*, wohl aber *etwas Kohlensäure*, welche beim Uebergiefsen mit verdünnter Salpetersäure, vorzüglich beim gelinden Erwärmen, entweicht. Dabei wird der Körper rothbraun und löst sich nach längerem Kochen mit der Säure völlig farblos auf.

Ein Product von graugrüner Farbe, welches bei der unmittelbaren Einwirkung von Kalilauge und Chlor auf Wismuth-Hydroxyd oder -Oxyd entsteht, ist bis jetzt nicht beobachtet worden. Arppe*) giebt an, durch Behandlung der von ihm als „Wismuthsäure" bezeichneten braunen Verbindung (bei deren Darstellung er eine geringere Menge conc. Kalilauge, als zur Darstellung seines rothen kalihaltigen „Wismuthsäurehydrats" anwandte) ein *„grünes Oxyd"* beim Kochen derselben mit Salpetersäure erhalten zu haben, durch welches Verhalten sich die „Wismuthsäure bestimmt von allen andern Oxyden des Wismuth unterscheiden" soll**). Weder Heintz noch Schrader aber haben ein solches grünes Oxyd später, als sie wie Arppe verfuhren, erhalten können. Dagegen beobachtete Schrader***) in den entstandenen rothen Producten einen bis 2 pC. betragenden *Kohlensäuregehalt* derselben.

a) 0,469 g verloren bei 100° 0,006 und weiter bei 150° nur noch 0,0005 Wasser; die verbleibenden 0,4625 lieferten 0,464 BiOCl und 0,0785 K_2SO_4.

---

*) a. a. O. S. 242.

**) Von diesem grünen Oxyd giebt Arppe an, dafs er es nicht „vollkommen rein erhalten habe; es sei immer mit etwas Salpetersäure verunreinigt gewesen." „Es löste sich nur mit der gröfsten Schwierigkeit in Salpetersäure auf und theilte der Auflösung eine *hellrothe* Farbe mit." Diese rührte doch wohl von einem Mangangehalt her!

***) a. a. O. S. 27.

b) 0,5015 g verloren bei 100° 0,0115 und bei 150° nur noch 0,001 Wasser; die verbleibenden 0,489 lieferten 0,4905 BiOCl und 0,0367 K_2SO_4.

Der geringe Kohlensäuregehalt der Verbindung wurde nicht bestimmt.

Daraus läfst sich für die trockne Substanz die Formel Bi_2O_4K ableiten.

	Berechnet	Gefunden a.	Gefunden b.
Bi_2	80,3	80,7	80,6
O_4	12,2	—	—
K	7,5	7,6	7,5
	100,0.		

Die Substanz kann demnach betrachtet werden, als bestehend aus $Bi_2O_5K_2 + Bi_2O_3 = 2\,Bi_2O_4K$.

Die Verbindung wurde nur einmal erhalten. Wiederholte Versuche sie darzustellen lieferten immer nur rothbraune Producte.

Einen ähnlich zusammengesetzten aber rothen Körper erhielt Schrader *), als er die mit Hülfe von ganz concentrirter Kalilauge dargestellte rothe Substanz einer erneuten Einwirkung aussetzte. Dieselbe fand er nahezu in der Formel $Bi_3O_7K_2 + 2\,H_2O = Bi_2O_5K_2 + BiO_2 + 2\,H_2O$ zusammengesetzt. Sieht man vom Wassergehalt ab, so hat man :


$$Bi_4O_8K_2 = Bi_2O_5K_2 + Bi_2O_3$$

$$Bi_3O_7K_2 = Bi_2O_5K_2 + BiO_2,$$

oder


$$2\,Bi_4O_8K_2 = Bi_8O_{16}K_4 = \qquad 2\,Bi_2O_5K_2 + 2\,Bi_2O_3$$

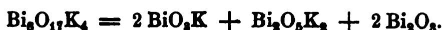
$$2\,Bi_3O_7K_2 = Bi_6O_{14}K_4 = 2\,BiO_3K + Bi_2O_5K_2 + Bi_2O_3.$$

Auch die von Heintz **) auf analoge Weise erhaltenen ockergelben Verbindungen, für welche er die Formel $4\,BiO_2 + K_2O + 3\,H_2O = Bi_4O_9K_2 + 3\,H_2O$ aufstellt, gehören hierher. Sie haben aber wahrscheinlich die Formel $Bi_8O_{17}K_4$

*) a. a. O. S. 28.

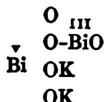
**) a. a. O. S. 67.

+ $3 H_2O$ und sind, vom Wasser abgesehen, mit den obigen wohl vergleichbar, denn:



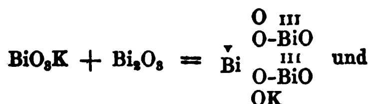
$$Bi_8O_{17}K_4 = 2 BiO_3K + Bi_2O_5K_2 + 2 Bi_2O_3.$$

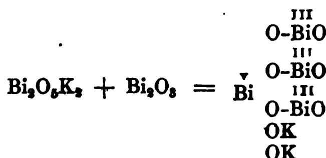
Der in diesen Formeln aufser neutralem Kaliumbismuthat und Wismuthoxyd vorkommende besondere Theil ist die Verbindung $Bi_2O_5K_2$. Dieselbe erscheint als das Kalium-Wismuthoxyd-Salz der dreibasischen Wismuthsäure:



oder, was dasselbe ist, als eine Verbindung von Kaliumbismuthat mit der dem Wismuthhydroxyd entsprechenden Kaliumverbindung, nämlich als $BiO_3K + BiO_2K$.

Das in den obigen Formeln enthaltene Wismuthoxyd kann sowohl mit dem Salz BiO_3K, als mit dem Salz $Bi_2O_5K_2$ in Verbindung sein, nämlich damit vereinigt zu Kalium- und Bismuthyl-Abkömmlingen der drei- und fünfbasischen Wismuthsäure oder nach altem Sprachgebrauch zu basischen Salzen der Wismuthsäure:





Diese Auffassungsweise der Verbindungen führt uns zur Erkenntnifs des Vorgangs, welcher bei der Oxydation des Wismuthoxyds in alkalischer Flüssigkeit vor sich geht:

Ein n-faches davon wird unter Aufnahme von Sauerstoff zunächst zu basischen Kalium-Bismuthyl-Salzen, welche je nach den Umständen (Concentration der Kalilösung und

dauernde Behandlung) mehr Sauerstoff aufnehmen und zuletzt in die Kalium-Salze einer n-fachen Wismuthsäure übergehen.

V. *Versuche die Wismuthsäure mit Cyankalium darzustellen.*

Wie schon oben erwähnt behauptet Bödecker, dafs beim Versetzen einer Wismuthnitratlösung mit einer conc. Lösung von Cyankalium im Ueberschufs ein dunkelbraunes Pulver abgeschieden wird, nur wenig heller als Bleisuperoxyd, welches nach seiner in Gemeinschaft mit O. Deichmann ausgeführten Untersuchung Wismuthsäure von der Zusammensetzung $BiO_5 + 2HO$ sein soll.

Wenngleich es keinem denkenden Chemiker entgehen konnte, dafs hier eine Oxydation ausgeübt werden soll durch eine Substanz, welche sonst nur reducirend wirkt, auch nicht wohl oxydirend wirken kann, nämlich durch das Cyankalium, so hat man doch bis jetzt unterlassen, diese wunderbare und wenig vertrauenerweckende Angabe einer Prüfung zu unterziehen. In der That ist nun, wie man aus den nachfolgenden Versuchen ersehen wird, das vermeintliche *Wismuthsäurehydrat* von Bödecker und Deichmann nichts weiter als durch einen Schwefelcyankaliumgehalt des ordinären Cyankaliums entstandenes *Wismuthdisulfid* Bi_2S_2.

Erster Versuch. Bringt man frisch gefälltes noch feuchtes Wismuthhydroxyd zu *reiner* concentrirter Cyankaliumlösung oder läfst man Wismuthnitratlösung in dieselbe tropfen, so erhält man *niemals* eine schwarze Substanz, sondern das angewandte oder durch Umsetzung gebildete Wismuthhydroxyd bleibt auch während einer Digestion in der Wärme weifs und unverändert.

Zweiter Versuch. Bringt man dagegen Wismuthhydroxyd zu einer Lösung von überschüssigem concentrirtem Cyankalium, welches mit gewöhnlicher Potasche bereitet ist, oder läfst man Wismuthnitratlösung in dieselbe tropfen, so entsteht eine

dunkelbraune Substanz, welche durch Auswaschen, zuletzt mit siedendem Wasser, gereinigt wurde.

0,365 g dieser über Schwefelsäure getrockneten Substanz blieben bei 100° unverändert, verloren aber bei 150° an Gewicht 0,002. Als diese 0,363 Substanz im Porzellantiegel über freiem Feuer erhitzt wurden, um sie in Bi_2O_3 überzuführen, wurde beobachtet: einmal, dafs die heifse Substanz von *oben* nach unten, also von der kälteren zur wärmeren Stelle ihre Farbe in „Gelb" veränderte, was, wenn diese Veränderung einem durch die Hitze bedingten Uebergang in eine niedrigere Oxydationsstufe zuzuschreiben gewesen wäre, umgekehrt, nämlich von der heifseren Stelle aus, hätte vor sich gehen müssen und sodann, dafs bei diesem Erhitzen der Geruch nach schwefliger Säure ganz intensiv auftrat. Die Verbindung mufste also *schwefelhaltig* sein.

Nach dieser Erfahrung wurde die braune Substanz mit verdünnter Salzsäure behandelt. In dieser Säure lösen sich alle höheren Wismuthoxyde und deren Verbindungen mit Kali unter Chlorentwicklung leicht auf. Die braune Substanz wurde nur zum geringsten Theil verändert, unter *Kohlensäureentwicklung* löste sich etwas auf, während der gröfste Theil ganz unverändert und ungelöst blieb. Die Substanz war also ein Gemenge von Wismuthcarbonat mit einem Schwefelwismuth.

3,000 g dieser so behandelten, ausgewaschenen und wieder über Schwefelsäure getrockneten Substanz verloren beim Erhitzen auf 100° nichts an Gewicht, beim Erhitzen auf 150° nur 0,001. Darnach wurde sie im Porzellantiegel bei Luftzutritt erhitzt, bis sich keine schweflige Säure mehr entwickelte und sie ein homogen gelbes Aussehen angenommen hatte. Nach dem Erkalten wurde gewogen, es war eine Gewichts*abnahme* von 0,0585 g eingetreten, d. h. von 19 pC. Wäre die Substanz $Bi_2O_5, 2\,OH_2$ gewesen, so hätte sie bei ihrem Uebergang in Bi_2O_3 einen Verlust von 12,7 pC. und wenn sie

nach dem Erhitzen auf 150° etwa wasserfrei geworden wäre, doch noch einen Gewichtsverlust von 6,4 pC. erleiden müssen. Sie konnte also auch danach keine Wismuthsäure sein.

Neue mit Hülfe von Wismuthhydroxyd dargestellte, mit verdünnter Salzsäure im Ueberschufs behandelte braune Substanz wurde über Schwefelsäure getrocknet. Davon wurden 0,350 g, welche bei 100° nichts an Gewicht verloren hatten, bei 150° getrocknet, wobei sie 0,001 g abnahmen. Das restirende *dunkelschwarzbraune* Pulver wurde nun zur quantitativen Nachweisung des Schwefels in concentrirter Salpetersäure gelöst, wobei rothe Dämpfe auftraten, dann zur Trockne eingedampft, in verdünnter Salpetersäure wieder gelöst, wobei etwas unlösliche (offenbar aus dem Cyankalium stammende) weifse Kieselsäure zurückblieb, davon abfiltrirt, der Rückstand ausgewaschen, das Filtrat mit etwas überschüssigem Schwefelammonium und darauf mit viel Wasser zur Abscheidung des Wismuths versetzt. Im Filtrat war *reichlich Schwefelsäure* vorhanden.

Zur quantitativen Untersuchung wurden folgende Mengen verwandt :

a) 0,179 g bei 150° getrocknet liefsen zurück 0,008 Kieselsäure; die verbleibenden 0,171 gaben 0,165 $BaSO_4$.

b) 0,1985 g desgl. hinterliefsen 0,0095 Kieselsäure; die verbleibenden 0,189 lieferten 0,182 $BaSO_4$.

Danach ist die Substanz also *Wismuthdisulfid* Bi_2S_2.

	Berechnet	Gefunden	
		a.	b.
Bi_2	86,8	—	—
S_2	13,2	13,2	13,2
	100,0.		

Dieses Wismuthdisulfid konnte sich aus dem Wismuthhydroxyd oder Wismuthnitrat nur bilden, wenn das angewandte Cyankalium aus roher kaliumsulfathaltiger Potasche*) darge-

*) Diejenige, welche zur Bereitung des gewöhnlichen unreinen Cyankaliums benutzt worden war, ergab bei einer Bestimmung der Schwefelsäure 1,1 pC. SO_3.

stellt worden war, also Sulfocyankalium enthielt und wenn noch eine reducirende Substanz, wie das Cyankalium vorhanden war, welche das Wismuthoxyd erst reducirte ehe es sich umsetzte, oder das erst gebildete Wismuthtrisulfid in Wismuthdisulfid unter Wegnahme von Schwefel verwandelte.

Um zu sehen, ob diese beiden möglichen Fälle in Wirklichkeit statthaben, oder aber, wenn nur einer von beiden sich realisirt, welcher es ist, wurden weitere Versuche angestellt.

Dritter Versuch. Reines aus einer Wismuthoxydsalzlösung durch Fällung mit Schwefelwasserstoffgas dargestelltes Bi_2S_3 wurde noch feucht mit einer concentrirten reinen Cyankaliumlösung im Ueberschufs zusammengebracht und in einem bedeckten Becherglase erst bei gewöhnlicher Temperatur, sodann in gelinder Wärme mehrere Tage zusammen digerirt und schliefslich gekocht. Eine Veränderung der Substanz war nicht wahrzunehmen. Im Filtrat war keine Spur einer Sulfocyanverbindung nachzuweisen. Das Wismuthtrisulfid war ganz unverändert geblieben, denn seine Analyse ergab nach dem Trocknen 81,3 pC. resp. 81,1 pC. Wismuth und 18,5 resp. 18,4 pC. Schwefel. Das Trisulfid verlangt 81,4 pC. Wismuth und 18,6 pC. Schwefel. Wismuthtrisulfid wird also durch Cyankaliumlösung *nicht* zu Wismuthdisulfid reducirt.

Vierter Versuch. — Frisch bereitetes feuchtes Wismuthhydroxyd wurde mit einer gemischten Lösung *) von schwefelfreiem Cyankalium und Sulfocyankalium im Ueberschufs in einem Becherglas zusammengebracht und nach dem Bedecken des letzteren etwa 12 Stunden lang bei 50 bis 60° digerirt und schliefslich bis zum Kochen erhitzt. Sobald das Wismuthhydroxyd in die gemischte Lösung kam, nahm es eine dunklere Färbung an, deren Intensität sich immer mehr steigerte. Danach wurde die Flüssigkeit vom braunschwarzen Rückstand

*) Eine Lösung von reinem Sulfocyankalium verändert Wismuthhydroxyd gar nicht, ebensowenig wie es eine Lösung von reinem Cyankalium thut.

getrennt und dieser abermals derselben Behandlung mit einem neuen Gemisch unterworfen.

Der nun auf dem Filter gut ausgewaschene braunschwarze Körper wurde zur Entfernung von etwa vorhandenem durch Zersetzung von Kaliumcyanat gebildetem Wismuthcarbonat mit verdünnter Salzsäure behandelt, wobei in der That Kohlensäureentwicklung wahrgenommen wurde, sodann abermals vollkommen ausgewaschen und über Schwefelsäure getrocknet.

a) 0,235 g der bei 150° getrockneten Substanz (bei 100° war kein Gewichtsverlust, bei 150° nur ein solcher von 0,003 g eingetreten) hinterließen nach dem Lösen in Salpetersäure, Verdampfen zur Trockne und Wiederlösen in verdünnter Salpetersäure 0,017 g unlöslichen Rückstand (Kieselsäure) und die 0,218 g in Lösung gegangene Substanz gaben 0,231 BiOCl und 0,207 $BaSO_4$.

b) 0,3495 g Substanz verloren bei 100° nichts an Gewicht, bei 150° aber 0,005 g; die verbliebenen 0,3445 g hinterließen nach dem Lösen in Salpetersäure 0,025 Rückstand (Kieselsäure) und die gelösten 0,3195 g lieferten 0,3385 BiOCl und 0,306 Ba_2SO_4.

Daraus folgt also für die Substanz die Zusammensetzung Bi_2S_2:

	Berechnet	Gefunden	
Bi_2	86,8	85,1	85,1
S_2	13,2	13,0	13,1
	100,0.		

Die Resultate vorstehender Untersuchungen sind folgende:

1) Die höchste Oxydationsstufe des Wismuths, die Wismuthsäure, ist nach der Formel Bi_2O_5 zusammengesetzt. *Kaliverbindungen* derselben entstehen, wenn *Wismuthhydroxyd* in einer nicht zu concentrirten Kalilauge (bis vom spec. Gew. 1,539) vertheilt, Chlor in der Kälte eingeleitet und darauf, nach Zusatz von Kalilauge bis zur alkalischen Reaction gekocht wird. Diese Operation ist mit der erhaltenen Wismuthverbindung unter Anwendung neuer Mengen Kalilauge *wiederholt* (etwa dreimal) vorzunehmen.

2) Die so entstehenden *Kaliumbismuthate* sind nach dem Typus $2\,BiO_3K + n\,Bi_2O_5$ zusammengesetzt, von rothbrauner bis dunkelviolettbrauner Farbe und *um so kalireicher, je con-*

centrirter die Kalilauge angewandt wurde. Durch *siedendes Wasser* gehen sie in etwas heller aussehende *kaliärmere* Salze über.

3) Beim vielfach wiederholten Behandeln dieser Salze mit kohlensäurehaltigem Wasser in gelinder Wärme geht der gröfste Theil des Kalis aus der Verbindung, aber vielleicht nicht der ganze, und es entsteht eine *hell leberbraune sehr kaliarme* Verbindung der Wismuthsäure.

Alle diese Verbindungen sind wasserfrei. Mit Essigsäure behandelt hinterlassen sie das *orangefarbene* Bismuthyl-Bismuthat, Bi_4O_9, mit verdünnter Salpetersäure gekocht das *gelbbraune* Bismuthyl-Bismuthat, Bi_4O_8.

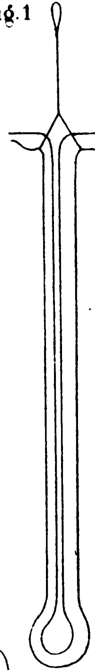
4) Wendet man Wismuthhydroxyd und *so starke Kalilauge* an, dafs sie *beim Erkalten krystallisirt* und leitet in die siedende Lösung das Chlor, so erhält man *ockergelbe* bis *rothe* Kaliverbindungen, welche *basische* Kaliwismuthoxydsalze der Wismuthsäure oder Kali-Bismuthyl-Bismuthate der drei- oder fünfbasischen Wismuthsäure sind. In ihnen ist also nicht alles Wismuth pentavalent, sondern zum Theil noch trivalent enthalten. Ebensolche Verbindungen entstehen, wenn man krystallinisches Wismuthoxyd anwendet und in der Siedehitze das Chlor zuleitet. Das Wismuthoxyd wird also *allmählich* und *unter gleichzeitiger Aufnahme von Kali* in die höchste Oxydationsstufe verwandelt. Die erst entstehenden ockergelben und rothen Körper sind *Zwischenverbindungen*, welche auch bei wiederholter Behandlung mit neuer ebenso concentrirter Kalilauge und Chlor *nicht* höher oxydirt werden und also *nicht* in *reine Kalium-Bismuthate* übergehen.

Sie liefern beim Kochen mit concentrirter Salpetersäure das *orangegelbe* wasserhaltige Bismuthyl-Bismuthat $Bi_2O_4 + 2H_2O = \overset{V}{Bi}O_3(\overset{III}{Bi}O) + 2H_2O$ (das „Wismuthsuperoxydhydrat“ $BiO_2 + H_2O$ von Heintz und Schrader).

Geschlossen am 17. März 1884.

Fig. 3

Fig. 1



Ueber Condensationen des Acetons mit aromatischen Aldehyden und mit Furfurol;

von *L. Claisen* und *A. C. Ponder* *).

(Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.)

Schon vor längerer Zeit fanden Claisen und Claparède **), dafs Bittermandelöl sich bei Gegenwart von Salzsäure leicht mit Aceton und Acetophenon verbindet und dafs dabei im ersteren Fall *Dibenzalaceton*, im letzteren *Benzalacetophenon* gebildet wird. Eingehender untersucht wurde nur die letztere Verbindung, die, wie aus den früheren Mittheilungen ersichtlich, sich in ihrem chemischen Verhalten ganz dem Mesityloxyd anschliefst; gleich jenem verbindet sie sich mit Brom direct zu einem Dibromid und kann ebenso wie das Mesityloxyd und Phoron durch Erhitzen mit verdünnten Mineralsäuren wieder in ihre Generatoren (Benzaldehyd und Acetophenon) zerlegt werden; von Oxydationsmitteln wird sie unter Bildung von Benzoësäure und Benzoylameisensäure leicht angegriffen und durch Reduction (mit Jodwasserstoff) in den entsprechenden gesättigten Kohlenwasserstoff (Dibenzylmethan) übergeführt.

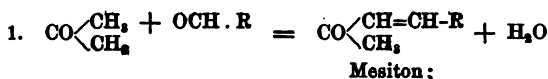
---

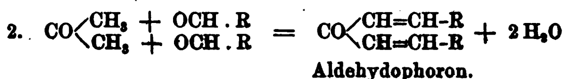
*) Die vorstehende Mittheilung schliefst sich direct an die in diesen Annalen **218**, 129, 145 und 170 veröffentlichten Arbeiten von L. Claisen u. L. Crismer, T. Komnenos und L. Claisen u. F. E. Matthews an, welche durch ein Versehen als selbstständige Abhandlungen gedruckt worden sind, während sie als Theile der Gesammtabhandlung : „über die Einwirkung von Aldehyden auf Ketone, Malonsäure und Acetessigäther", von L. Claisen (diese Annalen **218**, 121) erscheinen sollten.

D. Red.

) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **14, 349, 2460, 2472; vgl. auch diese Annalen **218**, 121.

Inzwischen haben wir uns überzeugt, dafs diese und andere analoge Condensationsproducte sich weit leichter durch Einwirkung sehr verdünnter Alkalilösungen *) auf die entsprechenden Gemische bereiten lassen. Während Salzsäure, auf ein Gemisch von Benzaldehyd und Aceton einwirkend, unter allen Bedingungen nur Dibenzalaceton erzeugt, gelingt es hier in allen Fällen leicht, die Reaction nach Belieben so zu leiten, dafs entweder nur ein Aldehydrest oder zwei solcher Reste in das Aceton eintreten :





Ebenso leicht gelingt die successive Einführung zweier *verschiedenen* Aldehydradicale in das Aceton, also die Darstellung gemischter Derivate von der Formel :



Von Werth ist diese Methode namentlich für die Darstellung der Furfurolacetoncondensationsproducte, die sich, wie wir früher angaben, wegen der Unbeständigkeit des Furfurols gegen Mineralsäuren nicht durch Einwirkung von Salzsäure auf das Gemisch gewinnen lassen.

Aceton und Benzaldehyd.

Benzalaceton, $CH_3-CO-CH=CH-C_6H_5$ (Zimmtsäuremethylketon). — Schon Baeyer **) beobachtete bei der Einwirkung wasserentziehender Mittel auf ein Gemisch von Aceton und Benzaldehyd neben anderen harzigen Producten die Bil-

---

*) Vgl. auch die Versuche von G. Schmidt, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 13, 2342; 14, 1459.

**) Diese Annalen, Suppl. 5, 82.

dung eines öligen, unzersetzt siedenden, cumarinartig riechenden Körpers, den er, ohne ihn übrigens näher zu untersuchen, eben auf Grund seiner Entstehungsweise als Methylketon der Zimmtsäure ansprach. Später zeigten Claisen und Claparède *), dafs durch längeres Erhitzen des erwähnten Gemisches mit Essigsäureanhydrid und etwas Chlorzink ein bei 260 bis 262⁰ siedender Körper erhalten wird, der die Formel $C_{10}H_{10}O$ und die Eigenschaften des inzwischen von Engler und Leist **) auf anderem Weg dargestellten Cinnamylmethylketons (Acetocinnamons) besitzt.

Viel bequemer läfst sich der Körper durch Einwirkung sehr verdünnter Natronlauge auf eine wässerige Benzaldehydacetonlösung bereiten. 20 Gewichtstheile Benzaldehyd und 40 Th. Aceton ***) werden mit 1800 Th. Wasser gut durchgeschüttelt und der nicht ganz klaren Mischung (ohne Erwärmen) 20 Th. 10 procentiger Natronlauge zugefügt. Alsbald trübt sich die Flüssigkeit milchig durch Ausscheidung von Oeltröpfchen, welche sich allmählich zu einer unteren öligen Schichte von hellgelber Farbe vereinigen. Nach drei- bis viertägiger Einwirkung schüttelt man mit Aether aus, trocknet den Auszug über Chlorcalcium, destillirt den Aether ab und reinigt das hinterbliebene Oel durch ein- oder zweimaliges Rectificiren im Vacuum.

Die Analyse des unter einem Druck von 25 mm zwischen 151 und 153 übergegangenen Products ergab folgende mit der Formel $C_{10}H_{10}O$ genau übereinstimmende Zahlen :

0,233 g gaben 0,7017 CO_2 und 0,1404 H_2O.

	Berechnet	Gefunden
C	82,19	82,13
H	6,85	6,70.

---

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 14, 2461.

**) Daselbst 6, 254.

***) In allen Fällen wurde reines, aus der Disulfitverbindung abgeschiedenes Aceton angewandt.

Das so dargestellte Product stimmt in seinen Eigenschaften ganz mit dem früher mittelst Essigsäureanhydrid und Chlorzink bereiteten überein. Wie jenes erstarrt es bald nach dem Destilliren unter merklicher Erwärmung zu einer fast farblosen, bei 41 bis 42° schmelzenden krystallinischen Masse, bei langsamem Erkalten zu prachtvollen, stark glänzenden, dicken quadratischen Tafeln mit diagonaler Streifung und anscheinend rechtwinkelig aufgesetzten Seitenflächen. Es besitzt einen angenehmen, an Cumarin und Rhabarber erinnernden Geruch; auf empfindlichen Stellen der Haut bewirkt es ein unangenehmes Brennen und Jucken. Unter gewöhnlichem Druck siedet der Körper ohne merkliche Zersetzung bei 260 bis 262°. Er löst sich leicht in Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform, schwerer in Petroläther; concentrirte Schwefelsäure löst ihn mit schön dunkelorangerother Färbung, welche auf Zusatz von Wasser wieder verschwindet. In flüssigem Zustand mit mit Natriumdisulfitlösung geschüttelt, erstarrt er unter Erwärmung zu einer krystallinischen Doppelverbindung.

Eine Lösung des Ketons in dem zehnfachen Gewicht Chloroform addirt leicht und schon in der Kälte Brom unter Bildung eines *Benzalacetondibromids*, $C_{10}H_{10}O . Br_2$ *). Durch Umkrystallisiren aus siedendem Alkohol erhält man dasselbe in farblosen kurzen Nadeln, welche bei 124 bis 125° (unter beginnender Zersetzung) schmelzen und in kaltem Alkohol schwer, in heifsem Alkohol und Chloroform leicht löslich sind.

0,2111 g gaben 0,2579 AgBr.

	Berechnet	Gefunden
Br	52,28	52,00.

Die Ausbeute an Benzalaceton nach dem obigen Verfahren beträgt in der Regel 80 bis 85 pC. des angewandten

*) Dieses Dibromid und das weiter unten beschriebene Tetrabromid wurden von Herrn Claparède dargestellt.

Benzaldehyds. Nebenbei bildet sich etwas *Dibenzalaceton,* dessen Zersetzungsproducte sich dem Destillat beimischen, falls man das rohe Gemenge statt im Vacuum bei gewöhnlichem Druck rectificirt. Verfährt man, wie oben angegeben, so hinterbleibt nach dem Abdestilliren des Monobenzalacetons (unter vermindertem Druck) ein dickliches Oel, aus welchem durch Waschen mit etwas kaltem Aether und nachfolgendes Umkrystallisiren aus heifsem Alkohol leicht reines Dibenzalaceton gewonnen werden kann. Den widersprechenden Angaben Schmidt's gegenüber haben wir es nicht für überflüssig erachtet, durch eine nochmalige Analyse die früher gefundene Zusammensetzung zu bestätigen :

0,2612 g gaben 0,836 CO_2 und 0,1401 H_2O.

	Berechnet	Gefunden
C	87,18	87,29
H	5,98	5,96.

Dibenzalaceton, $CO(CH{=}CH{-}C_6H_5)_2$ (Cinnamon). — Dieser Körper, dessen Gewinnung aus Bittermandelöl und Aceton mittelst Salzsäure und Schwefelsäure schon anderen Ortes ausführlicher beschrieben wurde, läfst sich gleichfalls leicht durch Einwirkung verdünnter Natronlauge bereiten, wenn man statt des Acetonüberschusses einen Ueberschufs von Benzaldehyd und statt der wässerigen Lösung eine wässerig-alkoholische anwendet. Löst man 10 Th. Benzaldehyd und 3 Th. Aceton in 200 Th. Wasser und 130 Th. Alkohol und fügt dazu noch 20 Th. Natronlauge (zehnprocentig, wie immer im Folgenden), so erstarrt die Flüssigkeit nach einigen Stunden zu einem Brei hellgelber flachprismatischer und blättchenförmiger Krystalle. Nach drei- bis viertägiger Einwirkung filtrirt man ab, wäscht einigemale mit kaltem verdünntem Alkohol und reinigt den Körper durch einmaliges Umkrystallisiren aus siedendem Alkohol.

Viel besser noch gestaltet sich die Ausbeute, wenn man sich zunächst Monobenzalaceton bereitet, dieses zu 7 Th. mit

5 Th. Benzaldehyd, 200 Th. Wasser, 150 Th. Alkohol und 20 Th. Natronlauge zusammenmischt und das Ganze zwei bis drei Tage stehen läfst. 91 g Benzalaceton lieferten nach diesem Verfahren 138 g des Dibenzalproducts, während theoretisch 146 g hätten entstehen müssen.

Das Dibenzalaceton krystallisirt, namentlich schön aus langsam verdunstendem Aceton oder Chloroform, in hellgelben durchsichtigen Tafeln, welche nach freundlicher Mittheilung des Herrn Dr. Bodewig dem monosymmetrischen System angehören :

a : b : c = 4,886 : 1 : 1,378 ; β = 78°43′.

Formen : p = ∞P ; a = ∞P∞ ; c = 0P ; o = —P.

Normalenwinkel :

*p : p (an Axe b)	=	23°34′
*a : c	=	78°43′
*o : p (vorne)	=	35°8½′ (nicht genau).

Meist Zwillinge nach ∞P∞, tafelförmig nach derselben Ebene. Spaltet vollkommen nach ∞P∞. Ebene der optischen Axen parallel ∞P∞.

Der Körper löst sich leicht in Chloroform und Aceton, recht schwer in Aether und kaltem Alkohol; von siedendem Alkohol wird er ziemlich reichlich gelöst. Er schmilzt bei 112 bis 112,5°; beim Destilliren zersetzt er sich theilweise und giebt ein flüssiges, stark nach Kohlenwasserstoffen riechendes Destillat, aus welchem sich allmählich Krystalle des Ketons wieder abscheiden. In englischer Schwefelsäure löst er sich mit tieforangerother Farbe; mit rauchender Salzsäure übergossen färben sich die Krystalle, ohne sich zu lösen, dunkelzinnoberroth unter Bildung eines unbeständigen Additionsproducts, welches schon durch kaltes Wasser zersetzt und entfärbt wird.

Eine mit Brom (4 At.) versetzte Lösung des Ketons in Chloroform entfärbt sich bald und scheidet weifse Nädelchen eines *Tetrabromids*, $C_{17}H_{14}O . Br_4$, ab. Das in Alkohol, Aether,

Benzol und Chloroform sehr schwer lösliche Product wurde aus siedendem Alkohol umkrystallisirt, schmolz alsdann unter Zersetzung bei 208 bis 211° und ergab bei einer Brombestimmung folgende Zahlen:

0,1931 g gaben 0,2606 AgBr.

	Berechnet	Gefunden
Br	57,76	57,43.

Das charakteristische Verhalten einer alkoholischen Benzaldehydacetonlösung gegen Natronlauge kann benutzt werden, um Spuren von Aceton selbst in sehr verdünnter Lösung mit Sicherheit nachzuweisen. 0,02 g Aceton in 2 cbcm wässerigen Alkohols (gleichen Volums Alkohol und Wasser) gelöst, gaben auf Zusatz eines Tropfens Benzaldehyd und eines Tropfens Natronlauge nach mehrstündigem Stehen einen relativ reichlichen Niederschlag der charakteristischen gelben Blättchen, genügend um den Schmelzpunkt zu bestimmen und mit Schwefelsäure die orangerothe Färbung zu erzeugen. Weniger eignet sich die Reaction für die Erkennung des Benzaldehyds, da andere aromatische Aldehyde (z. B. Cuminol) ähnliche Verbindungen mit naheliegenden Schmelzpunkten liefern.

Ursprünglich beabsichtigten wir, diese Condensationen auch auf den Orthonitrobenzaldehyd auszudehnen; wir hofften so zu einem orthonitrirten Benzalaceton und durch dessen Reduction (nach einem der Bildung des Methylketols analogen Vorgang) zu einem Methylchinolin (Lepidin) von bekannter Stellung der Methylgruppe zu gelangen. Baeyer's und Drewsen's *) schöne Versuche haben inzwischen schon gezeigt, dafs diese Reaction bereits in ihrem ersten Theil wesentlich anders und zwar in sehr interessanter Weise ver-

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 15, 2856. Ueber die Darstellung von Nitroderivaten des Benzalacetons vgl. die Patentschrift der Farbwerke vormals Meister, Lucius und Brüning, D. R. P. Nr. 20255.

läuft, indem statt des erwarteten Nitrobenzalacetons das aldolartige Nitrooxybenzylaceton, $C_6H_4(NO_2)$–CH(OH)–CH_2–CO–CH_3, und als Spaltungsproduct desselben Indigblau gebildet wird.

Furfurol und Aceton.

Während man durch Einwirkung von gasförmiger Salzsäure auf ein Gemenge von Furfurol und Aceton nur schwarz gefärbte amorphe Producte (Zersetzungsproducte des Furfurols) erhält, gelingt die Einführung von Furfuralresten in das Aceton leicht bei Behandlung des Gemisches mit verdünnter Natronlauge. Auch hier hält es nicht schwer, die Reactionsbedingungen so zu modificiren, dafs man nach Belieben die Mono- oder Diverbindung erhält. Die von Schmidt*) unter ähnlichen Verhältnissen gewonnene, angeblich nach der Formel $C_{21}H_{20}O_6$ zusammengesetzte Verbindung ist offenbar nichts anderes wie unreines Monofurfuralaceton.

Furfuralaceton, CH_3–CO–CH=CH–C_4H_3O (Furfuracrylsäuremethylketon). — Zur Darstellung dieses Körpers verfuhren wir in folgender Weise: je 20 g Furfurol wurden nebst 30 g Aceton in einem Liter Wasser gelöst, noch 30 g Natronlauge zugefügt und das Ganze 24 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen. Gleich nach dem Zusatz der Natronlauge begann sich die Mischung zu trüben und ein schweres gelbes Oel abzuscheiden, welches nachher mit Aether ausgeschüttelt und unter vermindertem Druck (33 bis 34 mm) rectificirt wurde. Nach zweimaligem Destilliren gingen ungefähr

---

*) Schmidt's Analysen ergaben 2 bis 2,5 pC. C weniger als die Theorie verlangt; vielleicht ist dem nach seiner Vorschrift bereiteten (d. h. nicht destillirten, sondern nur mit Wasserdämpfen übergetriebenen) Product noch ein aldolartiges Oxyfurfurylaceton, C_4H_3O . CH(OH)–CH_2-CO-CH_3, beigemengt, welches erst durch die nachfolgende Destillation entfernt resp. in H_2O und Furfuralaceton zerlegt wird.

$^2/_3$ des Products constant bei 135 bis 137° über; der dann noch im Kolben befindliche zähflüssige und braungefärbte Rückstand erstarrte nach einiger Zeit zu einer strahlig-krystallinischen, im Wesentlichen aus Difurfuralaceton bestehenden Masse.

Die Analyse des bei 135 bis 137° siedenden Antheils ergab folgende Zahlen :

0,2555 g gaben 0,6618 CO_2 und 0,137 H_2O.

	Berechnet	Gefunden
C	70,59	70,59
H	5,88	5,95.

Frisch destillirt bildet das Furfuralaceton ein hellgelbes, dickflüssiges, im Geruch an Furfurol und Zimmt erinnerndes Oel, welches nach kurzer Zeit zu einer harten krystallinischen Masse erstarrt; bei raschem Festwerden (Einwerfen eines Krystalls und Umschütteln) findet immer merkliche Erwärmung (bisweilen bis auf 37 bis 38°) statt. Aus dem Schmelzflufs krystallisirt die Verbindung in kurzen dicken Prismen, seltener in concentrisch vereinigten langen Nadeln. Durch Einwirkung der Luft und des Lichts zersetzen sich die Krystalle allmählich und nehmen eine bräunliche Färbung an. Der Körper schmilzt bei 39 bis 40°, mithin nur einen Grad niedriger wie die entsprechende Benzalverbindung; unter vermindertem Druck läfst er sich ohne Zersetzung destilliren. Er löst sich leicht in Alkohol, Aether und Chloroform, ziemlich schwer in Petroläther; aus der heifs bereiteten Lösung in Petroläther scheidet er sich beim Erkalten theils ölig, theils in hübschen, fast farblosen Prismen ab.

Mit Schwefelsäure und mit Säurechloriden zeigt er charakteristische Farbreactionen. In ersterer löst er sich in der Kälte mit hellbräunlichgelber Farbe, welche bei vorsichtigem Erwärmen in ein intensives undurchsichtiges Weinroth (mit einem Stich ins Braunrothe) übergeht; die hellröthlichgelbe

Lösung des Körpers in Acetylchlorid und Benzoylchlorid färbt sich nach kurzem Erwärmen schön smaragdgrün. Indefs sind diese Färbungen wenig beständig und verschwinden sofort beim Eingiefsen der Lösung in Wasser.

Difurfuralaceton, $CO(CH=CH-C_4H_3O)_2$. — 20 g Furfurol und 6 g Aceton wurden in 400 cbcm Wasser und 300 cbcm Alkohol gelöst und dieser Mischung noch 30 g Natronlauge zugefügt. Alsbald schied sich ein öliges Gemenge von Mono- und Difurfuralaceton ab, das nach mehrtägigem Stehen nicht erstarren wollte und daher durch Zufügen von weiteren 200 cbcm Alkohol wieder in Lösung gebracht wurde. So liefsen wir die Mischung noch 12 Stunden stehen und fällten dann das gebildete Product durch Zusatz von Wasser; die in der milchig trüben Flüssigkeit suspendirten Oeltröpfchen erstarrten nach einigen Tagen zu gelblichen Nädelchen, welche durch Abfiltriren und Absaugen von der Mutterlauge getrennt wurden. Das so erhaltene Product — seine Menge betrug 18 g gleich 90 pC. des angewandten Furfurols — wurde durch einmaliges Umkrystallisiren aus siedendem Ligroïn gereinigt.

1. 0,1988 g gaben 0,5814 CO_2 und 0,0838 H_2O (Verbrennung mit Bleichromat).
2. 0,2882 g gaben 0,7653 CO_2 und 0,1273 H_2O (Verbrennung mit Kupferoxyd).

	Berechnet	Gefunden	
C	72,90	72,90	72,42
H	4,67	4,68	4,91.

Aus Petroläther umkrystallisirt bildet der Körper flache, citronengelbe, am Licht allmählich sich bräunende Prismen vom Schmelzpunkt 60 bis 61°. In Alkohol, Aether und Chloroform ist er leicht, in Petroläther selbst in der Wärme ziemlich schwer löslich. Mit concentrirter Schwefelsäure, mit rauchender Salzsäure und mit Acetylchlorid giebt

er prachtvoll tiefdunkelrothe Lösungen, die sich auf Wasserzusatz sofort entfärben.

Benzalfurfuralaceton, $CO\begin{matrix}\diagup CH{=}CH{-}C_6H_5\\ \diagdown CH{=}CH{-}C_4H_3O\end{matrix}$. — Dieser Körper, das erste Beispiel eines aldehydsubstituirten Acetons mit zwei verschiedenen Aldehydradicalen, kann einerseits durch Condensation von Benzalaceton und Furfurol, andererseits durch solche von Furfuralaceton und Benzaldehyd dargestellt werden. Je nachdem löst man entweder 10 Th. Furfuralaceton und 8 Th. Benzaldehyd, oder 10 Th. Benzalaceton und 7 Th. Furfurol in 200 Th. Wasser und 130 Th. Alkohol und fügt noch 10 Th. Natronlauge hinzu. Das Product scheidet sich anfangs ölig ab, erstarrt aber nach einigen Tagen, namentlich wenn man die Lösung mit Eiswasser abkühlt, zu einer gelben krystallinischen Masse. Am besten reinigt man den Körper durch Umkrystallisiren aus siedendem Ligroïn; beim Erkalten krystallisirt er in strohgelben Blättchen und flachen Prismen. Die bei 55 bis 56° schmelzenden Krystalle lösen sich leicht in Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform, schwerer in Petroläther; mit englischer Schwefelsäure erzeugen sie dieselbe dunkle Rothfärbung wie auch die vorige Verbindung; in rauchender Salzsäure dagegen lösen sie sich viel schwerer und ertheilen derselben nur eine hellgelbrothe Farbe.

1. 0,2099 g gaben 0,6175 CO_2 und 0,1053 H_2O.
2. 0,141 g „ 0,4158 „ „ 0,0714 „

	Berechnet	Gefunden	
C	80,36	80,23	80,43
H	5,36	5,57	5,63.

Aceton und Cuminol.

Auch Cuminol verbindet sich leicht mit Aceton, je nach den Bedingungen ein Mono- oder Dicuminalaceton erzeugend.

Cuminalaceton, $C_3H_4(C_{10}H_{12})O$, dargestellt durch Zusammenmischen von 20 Th. Aceton, 20 Th. Cuminol, 300 Th.

Wasser, 170 Th. Alkohol und 20 Th. Natronlauge, bildet ein gelbliches, dickflüssiges, stark lichtbrechendes Oel, welches unter 23 mm Druck bei 180 bis 181° siedet.

0,1229 g gaben 0,3726 CO_2 und 0,947 H_2O.

	Berechnet	Gefunden
C	82,98	82,68
H	8,51	8,56.

Dicuminalaceton, $C_3H_2(C_{10}H_{12})_2O$, erhält man leicht durch Zufügen von 20 Th. Natronlauge zu einer Lösung von 20 Th. Cuminol und 4 Th. Aceton in 300 Th. H_2O und 250 Th. Alkohol. Nach drei bis vier Tagen ist die Mischung in einen dicken Brei hellgelblicher Prismen verwandelt, den man absaugt und durch Umkrystallisiren aus möglichst wenig siedendem Alkohol reinigt. Die Ausbeute beträgt ungefähr 90 pC. des angewandten Cuminols.

0,1564 g gaben 0,4975 CO_2 und 0,1157 H_2O.

	Berechnet	Gefunden
C	86,79	86,75
H	8,18	8,22.

Das Dicuminalaceton krystallisirt aus der heifsen alkoholischen Lösung beim Erkalten in hellgelben, glänzenden, mehrere Centimeter langen Prismen, welche bei 106 bis 107° schmelzen und in Alkohol bedeutend leichter löslich sind wie die entsprechende Benzalverbindung. In Schwefelsäure lösen sie sich mit schön orangerother Farbe.

Acetophenon und Benzaldehyd.

Das früher mittelst Salzsäure dargestellte *Benzalacetophenon* läfst sich, wie wir neuerdings gefunden haben, viel bequemer durch Einwirkung von Natronlauge auf eine wässerig-alkoholische Lösung von Acetophenon und Benzaldehyd bereiten. Nach einiger Zeit scheidet sich ein gelbliches Oel ab, aus welchem sich allmählich die charakteristischen dicken Prismen des Benzalacetophenons absetzen. Bezüglich der Umsetzungen und Eigenschaften dieses Körpers verweisen wir auf die früheren Mittheilungen.

Mittheilungen aus dem chemischen Laboratorium der Universität Graz.

Ueber die Einwirkung von Zinkäthyl und Zinkmethyl auf gechlorte Aldehyde;

von *Karl Garzarolli-Thurnlackh.*

(Eingelaufen den 8. Februar 1884.)

D r i t t e   A b h a n d l u n g.

---

1) *Zinkmethyl und Butylchloral (Methyltrichlorpropylcarbinol).*

Vor längerer Zeit habe ich gezeigt, dafs bei der Einwirkung von Zinkmethyl auf Chloral ein dreifach-gechlorter Propylalkohol erhalten werden kann *); im Folgenden sollen Darstellung und Eigenschaften des aus Butylchloral und Zinkmethyl (1 Mol. : 1 Mol.) zu gewinnenden Methyltrichlorpropylcarbinols und seiner Derivate beschrieben werden.

In den das Zinkmethyl enthaltenden mit einem Rückflufskühler verbundenen Kolben wurde das mit Aether verdünnte Butylchloral durch eine Hahnpipette einfliefsen gelassen und vor erneuertem Zusatz die jeweilig stattfindende Reaction abgewartet.

Je mehr Butylchloral eingetragen ist, desto träger geht die Umsetzung vor sich, und wenn selbst die ganze (berechnete) Menge desselben zur Verwendung gekommen ist, so findet sich stets noch unverändertes Zinkmethyl vor.

Nach einigen Tagen war dasselbe verschwunden, die im Kolben befindliche Flüssigkeit war zähflüssig geworden und zeigte eine dunkelgelbe Färbung. Dieselbe wurde in kaltes

*) Diese Annalen 210, 77.

Wasser eingetragen, wobei sich unter lebhafter Gasentwicklung Zinkhydroxyd und ein gelbes Oel, schwerer als Wasser, abschieden. Das Zinkhydroxyd wurde in verdünnter Salzsäure gelöst, das ausgeschiedene Oel abgezogen und wiederholt mit Wasser ausgeschüttelt.

Das Oel wurde durch Erhitzen im Wasserbad vom Aether befreit und unter vermindertem Druck destillirt. Unter 100° ging eine geringe Menge Wasser und mit demselben etwas Oel über. Als die Temperatur 100° erreicht hatte, wurden Kühlröhre und Vorlage gewechselt und nach dem Evacuiren der zwischen 102 und 107° und der zwischen 107 und 110° übergehende Antheil separat aufgesammelt.

Durch wiederholtes Fractioniren wurde schliefslich eine bei 20 mm Druck zwischen 108 und 109° siedende Flüssigkeit erhalten, die nach längerer Zeit zu einer weifsen krystallinischen Masse erstarrte. Dieselbe wurde mittelst der Saugpumpe von der Mutterlauge befreit, der feste Rückstand zwischen Filtrirpapier ausgeprefst und aus Aether umkrystallisirt.

Die so erhaltene Substanz wurde zur Analyse benutzt.

1. 0,1910 g Substanz gaben 0,4305 AgCl.
2. 0,3275 g „ „ 0,3785 CO_2 und 0,1418 H_2O.
3. 0,3697 g „ „ 0,4263 „ „ 0,1575 „

	Berechnet für $C_5H_9Cl_3O$	Gefunden		
		1.	2.	3.
C	31,33	—	31,54	31,44
H	4,70	—	4,81	4,73
Cl	55,61	55,71	—	—

Analyse, Bildungsweise und Umsetzungen lassen die Substanz als ein secundäres Methyltrichlorpropylcarbinol erscheinen.

Das Methyltrichlorpropylcarbinol krystallisirt aus ätherischer Lösung in rosettenartig gruppirten seideglänzenden Nadeln von angenehm campherartigem Geruch, welche bei 50,5° schmelzen. Unter gewöhnlichem Druck läfst es sich

nicht unzersetzt destilliren, unter 41 mm Druck siedet es zwischen 123 und 124°; mit den Wasserdämpfen ist es flüchtig.

In Alkohol und Aether ist es sehr leicht, in Wasser aber nur in geringer Menge löslich. Concentrirte Schwefelsäure zerstört diesen Alkohol schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Abscheidung von Kohle; Phosphortrichlorid wirkt auf denselben nur wenig ein.

Methyltrichlorpropylcarbinacetat. — Zur Darstellung desselben wurde der Alkohol mit Acetylchlorid in einem Kolben am Rückflufskühler auf dem Wasserbad so lange erwärmt, bis die Salzsäureentwicklung beendigt war. Die so erhaltene Flüssigkeit wurde dann noch mit einer kleinen Menge Essigsäureanhydrid versetzt und im geschlossenen Rohr während 10 Stunden auf 150° erhitzt. Der stark braun gefärbte Röhreninhalt wurde in Wasser gegossen, das abgeschiedene Oel mit Natriumcarbonat entsäuert und nach wiederholtem Waschen mit Wasser über Chlorcalcium getrocknet.

Bei der unter einem Druck von 25 mm vorgenommenen Destillation ging fast die ganze Menge des Esters zwischen 129 und 134° über. Dieser Antheil wurde unter gewöhnlichem Druck fractionirt.

0,1464 g Substanz gaben 0,1945 CO_2 und 0,0645 H_2O.

0,2839 g „ „ 0,5225 AgCl.

	Berechnet für $CH_3COO(C_5H_8Cl_3)$	Gefunden
C	35,98	36,23
H	4,71	4,89
Cl	45,61	45,58.

Das Methyltrichlorpropylcarbinacetat, eine angenehm riechende, farblose Flüssigkeit, siedet bei 227° (Druck 726 mm) und besitzt ein spec. Gewicht von 1,3048 bei 11,5° (gegen Wasser von derselben Temperatur).

Oxydation des Methyltrichlorpropylcarbinols.

A. *Durch Salpetersäure.* — Wird der Alkohol mit der

doppelten Menge rother rauchender Salpetersäure versetzt, so verflüssigt er sich, ohne sich jedoch in der Säure zu lösen. Erwärmt man gelinde, so tritt eine sehr stürmische Reaction ein, die indefs in kurzer Zeit beendigt ist. Nach mehrtägigem Erwärmen findet eine vollständige Lösung des bei der Oxydation entstandenen öligen Körpers statt. Die Flüssigkeit wurde nun in eine Schale gegossen und die überschüssige Salpetersäure verdampft. Der Rückstand erstarrte nach einigen Tagen zu einer festen Krystallmasse, welche zerkleinert und einige Wochen über Aetzkalk aufbewahrt wurde.

Die aus Aether umkrystallisirte Substanz zeigte die Eigenschaften der Trichlorbuttersäure. Schmelzpunkt 59,5°.

0,2340 g Substanz gaben 0,5244 AgCl, entsprechend 55,44 pC. Cl, während Trichlorbuttersäure 55,61 pC. Cl verlangt.

Die Salpetersäure oxydirt demnach das Methyltrichlorpropylcarbinol zu Trichlorbuttersäure und Kohlensäure.

B. *Durch Kaliumdichromat und Schwefelsäure.* — Das Methyltrichlorpropylcarbinol wurde in einem Kolben, der mit einem Liebig'schen Kühler verbunden war, auf 170 bis 180° erhitzt und das Oxydationsgemisch in dünnem Strahl zu demselben hinzufliefsen gelassen. Es fand sofort energische Oxydation statt und mit den Wasserdämpfen destillirte ein Oel ab. Dasselbe wurde noch einmal in den Kolben zurückgegossen und nach vollendeter Oxydation wurde der Inhalt des Kolbens der Destillation unterworfen.

Das übergegangene Oel wurde, um etwa vorhandene Säuren zu binden, mit Sodalösung geschüttelt, nach wiederholtem Waschen mit Chlorcalcium getrocknet und unter vermindertem Druck destillirt. Als der bei 36 mm Druck zwischen 102 und 104° übergehende Hauptantheil unter gewöhnlichem Druck destillirt wurde, ging der gröfste Theil zwischen 190 und 195° über. Die zwischen 193 und 195° aufgesammelte Flüssigkeit, aus einem kleineren Kölbchen destillirt, ging

bis auf einige Tropfen höher siedenden Products zwischen 191 und 193⁰ über.

0,2665 g Substanz gaben 0,3121 CO_2 und 0,0937 H_2O.

0,2640 g „ „ 0,5779 AgCl.

Die Zusammensetzung der Substanz läfst sich demnach durch die Formel $C_5H_7Cl_3O$ ausdrücken :

	Berechnet	Gefunden
C	31,66	31,93
H	3,69	3,90
Cl	56,20	56,02.

Das Methyltrichlorpropylcarbinol geht also bei der Oxydation mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure in das Keton über und ist dadurch als ein secundärer Alkohol charakterisirt.

Das *Methyltrichlorpropylketon* ist eine farblose Flüssigkeit, welche einen angenehmen an Terpenderivate erinnernden Geruch besitzt, schwerer als Wasser ist und sich in demselben nicht löst. Es kann selbst in einer Kältemischung von Schnee und Chlorcalcium nicht zum Erstarren gebracht werden. Mit saurem schwefligsauren Natron verbindet sich dieses Keton nicht. Sein Siedepunkt liegt zwischen 191 und 193⁰ (Druck 743,8 mm).

Um das Methyltrichlorpropylketon zu oxydiren wurden 5 g desselben mit der nöthigen Menge ($C_5H_7Cl_3O$: 3 O) von chromsaurem Kali und verdünnter Schwefelsäure im zugeschmolzenen Rohr erhitzt. Unter 150⁰ schien gar keine Einwirkung stattzufinden, nach 12 stündigem Erhitzen auf 150 bis 160⁰ hatte das Volumen des Oels bedeutend abgenommen und die darüber stehende Flüssigkeit war rein chromgrün gefärbt.

Das beim Oeffnen der Röhre in bedeutender Menge entweichende Gas erwies sich als *Kohlensäure*.

Nachdem das Oel *) von der Flüssigkeit getrennt worden

*) Dasselbe gereinigt und getrocknet destillirte zwischen 188 und 194⁰, war also unverändertes Keton.

war, wurde letztere der Destillation unterworfen, das Destillat mit Calciumcarbonat abgestumpft und die erhaltene Kalksalzlösung nach dem Concentriren mit Silbernitrat fractionirt gefällt.

Fraction I (umkrystallisirt). — 0,1570 g Silbersalz gaben 0,1012 Ag, entsprechend 64,45 pC. Ag.

Fraction II. — 0,1319 g Silbersalz gaben 0,0849 Ag, entsprechend 64,39 pC. Ag.

Da Silberacetat 64,66 pC. Ag enthält, so ist die bei der Oxydation des Methyltrichlorpropylketons gebildete Säure *Essigsäure.*

Der bei der Destillation verbliebene Rückstand wurde mit Aether ausgeschüttelt. Der ätherische Auszug hinterliefs nach dem Abdunsten eine zur Untersuchung unzureichende Menge einer in Kalilauge löslichen und daraus durch Salzsäure in Tröpfchen abscheidbaren Substanz — Trichlorbuttersäure? — Die vom Aether abgezogene wässerige Lösung enthielt keine organische Säure. Methyltrichlorpropylketon mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure oxydirt giebt hiernach Essigsäure, Kohlensäure und Salzsäure.

Methylmonochlorallylcarbinol.

Zur Darstellung dieses Alkohols wurde Methyltrichlorpropylcarbinol mit Eisenpulver und verdünnter (40 procentiger) Essigsäure zusammengebracht. Es trat sofort eine ziemlich lebhafte Reaction ein, die durch Abkühlung der Mischung gemäfsigt wurde; schliefslich aber wurde dieselbe am Wasserbad erwärmt. Nach einigen Stunden wurde die Flüssigkeit abdestillirt. Die Destillation mufste mehrmals wiederholt werden, da die Flüssigkeit sehr stark schäumte und nicht unbeträchtliche Mengen der fixen Bestandtheile mit übergerissen wurden.

Das Destillat enthält neben Wasser einen ölförmigen Körper, schwerer als dieses. Aus der wässerigen Flüssigkeit

läfst sich durch wiederholte Destillation noch eine geringe Menge des Oels gewinnen, dasselbe wurde mit dem zuerst gewonnenen Antheil vereinigt, mit geglühter Potasche entwässert und destillirt. Die Hauptmenge der Flüssigkeit ging zwischen 154 und 158° über, die Menge des Vor- und Nachlaufes war unbedeutend.

Zur Analyse wurde die durch wiederholtes Fractioniren gereinigte zwischen 158 und 159° siedende Substanz benutzt.

0,2318 g Substanz gaben 0,4222 CO_2 und 0,1569 H_2O.

0,2749 g „ „ 0,3286 AgCl.

Die Dampfdichte der Verbindung wurde nach der Methode von V. Meyer bestimmt:

Angewandte Substanz 0,0588 g.

Volumen der verdrängten Luft 12,60 cbcm.

Barometerstand 719,4 mm.

Temperatur der gemessenen Luft 14,4°.

Gefundene Dampfdichte 4,09.

	Berechnet für C_5H_9ClO	Gefunden
C	49,79	49,67
H	7,47	7,52
Cl	29,46	29,55.
Dampfdichte	4,17	Gefundene Dampfdichte 4,09.

Durch die Einwirkung des pulverförmigen Eisens und der Essigsäure auf das Methyltrichlorpropylcarbinol werden also dieser Verbindung zwei Chloratome entzogen und es entsteht das ungesättigte Methylmonochlorallylcarbinol, C_5H_9ClO *).

Das Methylmonochlorallylcarbinol ist eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit von durchdringendem Geruch, die sich in Wasser nur sehr wenig, in Aether, Schwefelkohlenstoff und Chloroform reichlich auflöst.

---

*) Dieselbe Verbindung wird aus dem Methyltrichlorpropylcarbinol auch durch Anwendung von Zinkstaub und verdünnter Salzsäure erhalten.

Das spec. Gewicht dieses Carbinols ist bei 14,1° = 1,08821 (gegen Wasser von derselben Temperatur), es siedet unter einem Druck von 724,4 mm bei 158 bis 159°.

In einer Kältemischung von Eis und Chlorcalcium wird es dickflüssig, erstarrt aber nicht.

Methylmonochlorallylcarbinol verbindet sich direct mit Brom *).

Oxydationsmittel wirken auf diesen Alkohol sehr energisch ein; es wurden indefs nur die bei der Anwendung von Kaliumpermanganat ($C_5H_9ClO : 4O$) gebildeten Producte näher untersucht.

Das Oxydationsmittel wurde stets in 5 procentiger Lösung angewendet und der Alkohol tropfenweise zu demselben zufliefsen gelassen.

Die Operation wurde in einem Kolben vorgenommen, der mit einem Rückflufskühler in Verbindung stand, letzterer war mit zwei Liebig'schen Kaliapparaten, von welchen der eine Wasser, der andere Barytwasser enthielt, verbunden. Um die Reaction zu mäfsigen, wurde die Permanganatlösung vor dem Eintragen des Alkohols auf 0° abgekühlt und auch während desselben auf dieser Temperatur erhalten. Die Oxydation erfolgt unter lebhafter Gasentwicklung und ist in sehr kurzer Zeit beendigt.

Das gebildete Gas erzeugte im Barytwasser einen weifsen Niederschlag, es war demnach *Kohlensäure*.

Die im Kolben enthaltene sauer reagirende Flüssigkeit wurde von dem ausgeschiedenen Manganoxyd durch Abpressen

---

*) Eine ätherische Lösung desselben wurde mit Brom tropfenweise versetzt, bis Gelbfärbung eintrat. Nach dem Verdunsten des Aethers im Vacuum hinterblieb ein schwach gelblich gefärbtes zähflüssiges Oel, das sich in kurzer Zeit unter reichlicher Entwicklung vom Bromwasserstoff zersetzte, weshalb von einer Analyse desselben abgesehen werden mufste.

getrennt, mit Kaliumcarbonat neutralisirt und der Destillation unterworfen.

Aus dem Destillat liefs sich mit Potasche eine kleine Menge eines Oels abscheiden, das schwerer als Wasser war, einen aldehydharzähnlichen Geruch besafs und in wässeriger Lösung ammoniakalische Silberlösung reducirte. Möglicherweise war dieser Körper, von dem zur näheren Untersuchung zu wenig vorhanden war, das dem Alkohol entsprechende Keton.

Die nach der Destillation zurückbleibenden Kalisalze wurden mit Schwefelsäure zerlegt und die Lösung zur Abscheidung der flüchtigen Säuren destillirt; in dem im Kolben verbliebenen Rückstand wurden die nichtflüchtigen Säuren gesucht.

Das Destillat, welches die flüchtigen Säuren enthalten mufste, wurde mit Calciumcarbonat abgesättigt, die Lösung auf dem Wasserbad concentrirt und nach dem Erkalten mit einer zur vollkommenen Fällung unzureichenden Menge von Silbernitrat versetzt (1). Diese partielle Ausfällung wurde zweimal wiederholt (2, 3) und die verbleibende Mutterlauge, welche mit Silbernitrat nicht mehr gefällt wurde, vorsichtig eingedampft. Beim Erkalten dieser Lösung schied sich nochmals ein Silbersalz (4) aus.

Fraction 1 wurde, da dieselbe etwas Chlorsilber enthielt, aus kochendem Wasser umkrystallisirt.

0,2568 g Substanz gaben 0,1652 Silber.

Fraction 2 wurde mit der Luftpumpe abgesaugt, mit kaltem Wasser gewaschen und nach dem Trocknen über Schwefelsäure analysirt.

0,1537 g Substanz gaben 0,0989 Silber.

Fraction 3 wurde wie Fraction 2 behandelt.

0,2232 g Substanz gaben 0,1436 Silber.

Fraction 4 wurde aus kochendem Wasser umkrystallisirt.

0,2297 g Substanz gaben 0,1478 Silber.

Der Silbergehalt beträgt in:

Fraction 1	Fraction 2	Fraction 3	Fraction 4
64,33	64,35	64,34	64,35 pC.

Essigsaures Silber enthält 64,66 pC. Ag.

Die bei der Oxydation gebildete flüchtige Säure ist demnach *Essigsäure.*

Der Rückstand, welcher nach dem Abdestilliren der flüchtigen Säuren hinterblieb, wurde mit Kaliumcarbonat neutralisirt und bis zur Krystallisation eingedampft. Die nach dem Erkalten von den Krystallen *) getrennte Mutterlauge wurde mit Alkohol digerirt und die alkoholische Lösung, nachdem sie von den ausgeschiedenen Salzen *) abfiltrirt worden war, zur Trockne verdampft. Diese trockene Masse wurde zu einem feinen Pulver zerrieben und dieses mit absolutem Alkohol extrahirt. Nach dem Verdunsten des Alkohols hinterblieb eine bräunlich gefärbte krystallinische Masse, die nach dem Entfärben nochmals mit absolutem Alkohol digerirt wurde. Das nach dem Entfernen des Alkohols hinterbliebene Salz gab in schwach mit Salpetersäure angesäuerter Lösung mit Silbernitrat nur eine schwache Opalescenz. Baryumchlorid, Calciumchlorid, Chlorzink und Bleiacetat erzeugten in der Lösung des Salzes keinen Niederschlag, Eisenchlorid gab sofort eine gelbbraune Fällung. Da in diesem Salze oder Salzgemenge die Gegenwart von milchsaurem Kali vermuthet wurde, so wurde die Abscheidung der Milchsäure nach dem Verfahren von Palm **) versucht. In der That wurde ein basisches Bleisalz erhalten, das mit Alkohol ausgewaschen, getrocknet, gepulvert und unter Wasser mit Schwefelwasserstoff zersetzt wurde.

---

*) Diese Salze wurden ebenfalls auf die Gegenwart organischer Säuren untersucht, solche jedoch nicht gefunden.

**) Fresenius, Zeitschrift für anal. Chem. 22, 223.

Die vom Schwefelblei und dem Schwefelwasserstoff befreite Flüssigkeit wurde mit Zinkcarbonat abgesättigt, die Lösung concentrirt und die ausgeschiedenen Krystalle mit 90 procentigem Alkohol digerirt. Der hierbei verbleibende Rückstand wurde aus Wasser umkrystallisirt.

Da die zu Gebote stehende Quantität des Salzes zu einer vollständigen Analyse nicht hinreichte, so wurde ein kleiner Theil desselben in Wasser gelöst und der beim raschen und langsamen Verdunsten dieser Lösung hinterbleibende Rückstand durch das Mikroskop betrachtet.

Die für milchsaures Zink charakteristischen Formen konnten jedoch nicht beobachtet werden.

Methylmonochlorallylcarbinacetat wurde durch mehrständiges Erhitzen des Alkohols mit Essigsäureanhydrid auf 130 bis 140° dargestellt. Das so erhaltene Product wurde durch successives Behandeln mit Wasser und Sodalösung von dem überschüssigen Anhydrid bez. der Essigsäure getrennt und nach wiederholtem Ausschütteln mit Wasser mittelst geschmolzener Potasche getrocknet. Destillirt ging fast die gesammte Flüssigkeit zwischen 171 und 178° über und durch mehrmaliges Fractioniren dieses Antheiles wurde der Ester im reinen Zustande erhalten.

Das Methylmonochlorallylcarbinacetat ist eine angenehm obstartig riechende, leicht bewegliche Flüssigkeit, welche zwischen 172 und 173° (Druck 734,4 mm) siedet, schwerer als Wasser ist und sich mit Brom direct verbindet. Es wird von Oxydationsmitteln ebenfalls sehr leicht angegriffen.

0,1798 g Substanz gaben 0,3418 CO_2 und 0,1119 H_2O.
0,2698 g „ „ 0,2354 AgCl.

	Berechnet für $CH_3(C_3H_3Cl)CO_2$	Gefunden
C	51,69	51,85
H	6,77	6,91
Cl	21,85	21,58.

Die Dampfdichte der Substanz wurde nach V. Meyer's Quecksilberverdrängungsverfahren bestimmt.

Gewicht der angewandten Substanz 0,045 g.

Beobachtete Temperatur des Dampfes 210°.

Barometerstand 737,5 mm bei 8,3°.

Ueberdruck 105,0 mm.

Gewicht des Quecksilbers 331,40 g.

Nach dem Erhitzen im Apparate verbliebenes Quecksilber 191,82 g.

Dampfdichte :

berechnet	gefunden
5,66	5,73.

Methylmonochlorallylcarbinchlorid.

Phosphortrichlorid wirkt auf Methylmonochlorallylcarbinol sehr heftig ein, man ist daher genöthigt dasselbe tropfenweise in den gekühlten Alkohol einzutragen. Der Kolben, in welchem die Einwirkung beider Körper aufeinander vor sich ging und der mit einem Rückflufskühler verbunden war, wurde auf dem Wasserbad so lange erwärmt bis die Salzsäureentwickelung beendet war.

Das gebildete Chlorid schwimmt auf der syrupdicken phosphorigen Säure und kann durch Abgiefsen von dieser leicht getrennt werden. Es wird durch Behandeln mit Sodalösung und Schütteln mit Wasser von der Säure befreit, mit Chlorcalcium entwässert und destillirt.

0,1903 g Substanz gaben 0,3038 CO_2 und 0,1012 H_2O.

0,1993 g „ „ 0,4057 AgCl.

	Berechnet für $C_5H_8Cl_2$	Gefunden
C	43,17	43,53
H	5,75	5,91
Cl	51,08	51,07.

Das Methylmonochlorallylcarbinchlorid ist eine farblose Flüssigkeit, schwerer als Wasser, besitzt einen durchdringenden Geruch und siedet zwischen 142 und 144° (Druck

736 mm). Wird dieses Chlorid im Wasserdampfstrom destillirt, so wird es theilweise unter Bildung von Methylmonochlorallylcarbinol zersetzt*). Mit Brom verbindet es sich zu

Methylmonochlordibrompropylcarbinchlorid.

In das gut gekühlte Chlorid wurde langsam Brom eingeträufelt, bis die Flüssigkeit vom freien Brom gefärbt erschien. Das Bromid wurde mit Natronlauge entfärbt, mehrmals mit Wasser durchgeschüttelt, mit Chlorcalcium getrocknet und unter vermindertem Druck destillirt.

Das auf diese Weise erhaltene Methylmonochlordibrompropylcarbinchlorid ist eine schwere farblose Flüssigkeit, die einen angenehmen terpenartigen Geruch besitzt und zwischen 140 und 145° und 31 mm Druck siedet.

0,3165 g Substanz gaben 0,2322 CO_2 und 0,0779 H_2O.
0,3539 g „ „ 0,7760 AgCl + AgBr.
0,7302 g AgCl + AgBr gaben 0,6305 AgCl.

	Berechnet für $C_5H_8Cl_2Br_2$	Gefunden
C	20,07	20,01
H	2,67	2,73
Cl	23,75	22,94
Br	53,51	53,85.

Da nach den Untersuchungen von Lieben und Zeisel**) und Friedrich***) dem Butylchloral die Constitutionsformel CH_3 CHCl CCl_2 COH zukommt, so kann die Constitution des Methyltrichlorpropylcarbinols (vermöge seiner Bildung aus diesem Körper) durch die Formel CH_3 CHCl CCl_2 CHOH CH_3,

*) Ein so gewonnenes Product, das, nachdem es getrocknet war, zwischen 148 und 150° siedete, ergab bei der Analyse einen Chlorgehalt von 43,9 pC. Ein Gemisch von 67 Th. $C_5H_8Cl_2$ und 33 Th. C_5H_9ClO würde 43,93 pC. Cl enthalten.

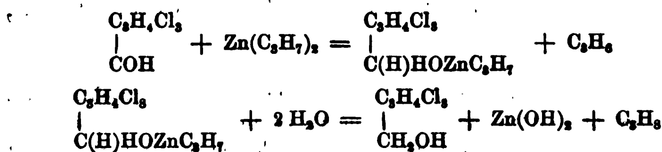
) Monatshefte für Chemie **4, 531.

***) Diese Annalen **219**, 368.

die Constitution des Methylmonochlorallylcarbinols durch die Formel $CH_3CH{=}CClCHOHCH_3$ ausgedrückt werden. Die folgende Tabelle bietet eine Uebersicht über die bis jetzt durch die Einwirkung der zinkorganischen Verbindungen auf gechlorte Aldehyde erhaltenen Resultate :

Gechlorter Aldehyd	Organometall	Entstehender Alkohol
Chloral	Zinkmethyl	Trichlorisopropylalkohol $CCl_3CHOHCH_3$
„	Zinkäthyl	Trichloräthylalkohol $CCl_3\text{-}CH_2OH$
Butylchloral $(C_3H_4Cl_3)COH$	Zinkmethyl	Methyltrichlorpropylcarbinol $(C_3H_4Cl_3)CHOHCH_3$
„	Zinkäthyl	Trichlorbutylalkohol $(C_3H_4Cl_3)CH_2OH$
„	Zinkpropyl	Trichlorbutylalkohol *)
„	Zinkisobutyl	Trichlorbutylalkohol *)

Die Einwirkung der Alkylzinkverbindungen auf einen und denselben gechlorten Aldehyd kann in verschiedener Weise verlaufen. Wenn aus dem Radical der Zinkverbindung ein ungesättigter Kohlenwasserstoff von gleicher Anzahl der Kohlenstoffatome entstehen kann, so bilden die gechlorten Aldehyde mit Wasserstoff und einem Radical $Zn(C_nH_{2n+1})_2$ **) Verbindungen, welche mit Wasser zersetzt einen *primären* Alkohol liefern, z. B.



$$\begin{matrix} C_3H_4Cl_3 \\ | \\ COH \end{matrix} + Zn(C_3H_7)_2 = \begin{matrix} C_3H_4Cl_3 \\ | \\ C(H)HOZnC_3H_7 \end{matrix} + C_3H_6$$

$$\begin{matrix} C_3H_4Cl_3 \\ | \\ C(H)HOZnC_3H_7 \end{matrix} + 2\,H_2O = \begin{matrix} C_3H_4Cl_3 \\ | \\ CH_2OH \end{matrix} + Zn(OH)_2 + C_3H_8$$

*) Siehe die folgende Abhandlung.

**) $n > 1$.

Bei Anwendung von Zinkmethyl dagegen tritt, da aus dem Methyl, wie es scheint, eine Abspaltung von Methylen nicht erfolgen kann, das Methyl in das Radical des Aldehyds ein und es entsteht ein Zinkalkoholat, aus welchem mit Wasser ein *secundärer* Alkohol gebildet wird.

Diese Verschiedenheit in der Wirkungsweise der organischen Zinkverbindungen, auf welche bisher wenig geachtet worden ist, ist übrigens nicht nur den gechlorten Aldehyden gegenüber wahrzunehmen, sie findet auch bei der Einwirkung dieser Organometalle auf Säurechloride (Oxalsäureester) statt.

Die Säurechloride (1 Mol.) liefern mit Zinkäthyl und Zinkmethyl (2 Mol.) (und Gemischen beider, Pawlow, diese Annalen **188**, 104) bekanntlich tertiäre Alkohole *). Man

*) Ebenso wurden aus halogensubstituirten Säurechloriden und Zinkmethyl tertiäre Alkohole erhalten, wie dies von Kaschirsky (Chem. Centralblatt 1881, 278) für α-Monobrompropionsäure-, α-Monobrombuttersäure-, α-Monobromisobuttersäurebromid und von Bogomolez (d. Annalen **209**, 70) für Di- und Trichloracetylchlorid gezeigt worden ist. Aus Monochloracetylchlorid und Zinkmethyl (Bogomolez, das. **209**, 70), sowie aus Monobromacetylbromid und Zinkmethyl (Winogradow, das. **191**, 125) bildet sich hingegen ein secundärer Alkohol, das Methylisopropylcarbinol. Als Nebenproducte entstehen im letzteren Falle Aceton und wahrscheinlich auch Methyläthylketon. Für diese auffallende Erscheinung, die Bildung eines secundären Alkohols, haben Kaschirsky und Winogradow verschiedene Erklärungen gegeben. Letzterer hat auch für die Bildung des Acetons eine Erklärung zu geben versucht, der dann Bogomolez eine andere gegenüberstellte. Nach Bogomolez verbindet sich 1 Mol. $Zn(CH_3)_2$ mit 1 Mol. $CH_2BrCOBr$ und auf das Additionsproduct wirkt nun $Zn(CH_3)_2$ so ein, daſs ein Ersatz des Wasserstoff im Methyl substituirenden Broms durch Wasserstoff erfolgt. (Diese Verbindung würde mit Wasser zusammengebracht Aceton liefern.) Wäre unter den Producten der Reaction auch Aethylen (Methylen, Dimethylen?) aufgefunden worden, so wäre damit dargethan, daſs Zinkmethyl unter gewissen Umständen reducirende Wirkungen ausüben könne und es würde sich gegen obige Erklärung kaum etwas einwenden lassen. Da aber die Bildung von Aethylen nicht nachgewiesen wurde, so ist es zweifelhaft

hat bis vor Kurzem allgemein angenommen, dafs die Natur der Zinkorganoverbindung den Verlauf der Reaction nicht beeinflusse.

Erst in neuerer Zeit wurde durch das Studium des Verhaltens von Zinkpropyl gegen Säurechloride diese Ansicht erschüttert. Schtscherbakow (Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft **14**, 1710) erhielt aus Butyrylchlorid und Zinkpropyl das secundäre Dipropylcarbinol, Markownikow (Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft **16**, 2285) aus Acetylchlorid und Zinkpropyl das secundäre Methylpropylcarbinol. In beiden Fällen sind demnach nicht tertiäre, wie zu erwarten war, sondern secundäre Alkohole gebildet worden.

Bogomolez (a. a. O.) interpretirt die Reaction Schtscherbakow's dahin, es bilde sich zuerst die Verbindung $(C_3H_7)_2C.Cl.OZnC_3H_7$ und in dieser finde keine Ersetzung des Chlors, sondern eine Reduction auf Kosten eines anderen Moleculs der zinkorganischen Verbindung statt.

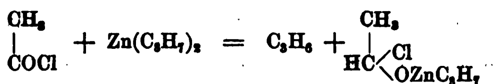
Markownikow hingegen nimmt an, dafs die Vereinigung von Acetylchlorid und Zinkpropyl zuerst in der gewöhnlichen Weise vor sich geht. Die gebildete Verbindung $CH_3.(C_3H_7)_2COZnC_3H_7$ durch Wasser zerlegt zerfällt in *Propylen* (nebst Propan) und Methylpropylcarbinol.

Um das Auftreten von Propylen zu erklären, scheint es mir nicht nöthig die Bildung einer Verbindung $CH_3.(C_3H_7)_2COZnC_3H_7$ anzunehmen. Das Propylen könnte vielmehr einem anderen Processe als dem Zerfalle des Radicals $CH_3C(C_3H_7)_2$ seine Bildung verdanken, im Reactionsproduct (wenigstens zum Theil) in Lösung gehalten und beim Hinzufügen von Wasser

---

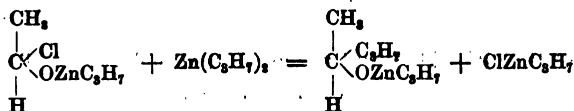
ob dem Zinkmethyl eine solche Wirkungsweise zukommt; die bisher gemachten Erfahrungen sprechen dagegen.

durch Veränderung des Lösungsmittels, in Freiheit gesetzt worden sein. Es ist wahrscheinlicher, dafs die Einwirkung von Zinkpropyl auf Acetylchlorid in ähnlicher Weise erfolgt, wie sie von mir für die Reaction zwischen Chloral und Zinkäthyl und Butylchloral und Zinkäthyl, -propyl und -isobutyl nachgewiesen wurde. Dafs also in das Acetylchlorid unter Lösung der Bindung von Kohlenstoff und Sauerstoff ein Wasserstoffatom eintritt, während gleichzeitig eine Valenz des Sauerstoffes durch das einwerthige ZnC_3H_7 gesättigt wird. Der Vorgang kann durch die Gleichung :



ausgedrückt werden.

In Gegenwart von überschüssigem Zinkpropyl findet ein Austausch des Chlors gegen Propyl statt :



oder :

$$2CH_3C.H.Cl.OZnC_3H_7 + Zn(C_3H_7)_2 = ZnCl_2 + CH_3C.H.C_3H_7.OZnC_3H_7$$

und es entsteht ein Propylzinkalkoholat des Methylpropylcarbinols, das durch Wasser zersetzt den Alkohol liefert.

Da die Wirkung der Zinkalkyle auf sauerstoffhaltige organische Verbindungen aber auch abhängig ist von dem chemischen Charakter der Substanz, auf welche sie einwirken, so ist es nicht auffallend, dafs in dem einen Fall Zinkäthyl dieselbe Wirkung (*Reduction*) hervorbringen kann, die in einem anderen Falle erst mittelst Zinkpropyl erzielt wird, und dafs andererseits Zinkäthyl in vielen Fällen in derselben Weise reagirt (*Substitution*) wie Zinkmethyl.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

Ueber die Einwirkung von Zinkpropyl und Zinkisobutyl auf Butylchloral;

von *Karl Garzarolli-Thurnlackh* und *Alfred Popper.*

Die bemerkenswerthe Verschiedenheit, welche der Eine von uns in der Wirkungsweise des Zinkmethyls und Zinkäthyls gegenüber einigen gechlorten Aldehyden beobachtet hat, veranlafsten uns zu untersuchen, ob organische Zinkverbindungen von höherem Kohlenstoffgehalt mit solchen Aldehyden in derselben Weise reagiren wie Zinkäthyl, oder ob die Reaction in einer anderen Richtung verläuft.

Wir haben zunächst die Einwirkung von Zinknormalpropyl und Zinkisobutyl auf Butylchloral studirt.

1) *Zinknormalpropyl und Butylchloral* (1 Mol. : 1 Mol.).

Das Zinkpropyl wurde aus Jodpropyl und Zink erhalten *). Die Ausbeute betrug 50 pC. der berechneten Menge.

Das Zusammenbringen des Zinkpropyls, das mit seinem halben Volumen Aether verdünnt worden war, mit dem Butylchloral geschah in der schon mehrfach beschriebenen Weise.

Die Einwirkung beider Körper aufeinander geht unter Erwärmung und anfänglich träger, später lebhafter werdenden Gasentwickelung vor sich. Das entweichende Gas wurde über Wasser aufgefangen.

Das Product der Reaction, in der Wärme eine schwach gelblich gefärbte zähe Flüssigkeit, erstarrte beim Erkalten zu einer festen krystallinischen Masse. Nach mehreren Stunden wurde dieselbe in kleinen Portionen in Wasser eingetragen. Hierbei entwickelte sich ein brennbares Gas und es schieden

*) Nach Schtscherbakow, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 14, 1710.

sich Zinkhydroxyd und ein ölförmiger Körper ab. Das erstere wurde durch Zusatz von verdünnter Schwefelsäure gelöst, die Lösung von dem Oele getrennt und letzteres mehrmals mit Wasser ausgeschüttelt. Vom Wasser abgezogen und sich selbst überlassen erstarrte es nach kurzer Zeit vollkommen.

Behufs weiterer Reinigung wurde diese feste Masse zerkleinert, zwischen Filtrirpapier gut ausgeprefst und zu wiederholten Malen aus Aether umkrystallisirt. Die so gewonnene Substanz zeigte das Aussehen des *Trichlorbutylalkohols*; die Bestimmung des Schmelzpunktes, sowie die Analyse erwiesen die Identität mit demselben.

0,2340 g Snbstanz gaben 0,2315 CO_2 und 0,0874 H_2O.
0,1887 g „ „ 0,4550 AgCl.

	Berechnet für $C_4H_7Cl_3O$	Gefunden
C	27,04	26,98
H	3,94	4,15
Cl	60,00	59,83.

Schmelzpunkt 61,5°.

Das durch die Einwirkung des Zinkpropyls auf Butylchloral entwickelte Gas wurde durch einen mit Brom beschickten Liebig'schen Kugelapparat geleitet. Nach beendigter Absorption wurde die noch viel unverändertes Brom enthaltende Flüssigkeit mit Natronlauge entfärbt und das abgeschiedene Oel, nach dem Entfernen der Salzlösung, mehrmals mit Wasser gewaschen und mit Chlorcalcium getrocknet.

Die Flüssigkeit destillirte bis auf eine minimale Quantität zwischen 141 und 142° über.

0,3110 g dieser Substanz gaben 0,5790 AgBr.

	Berechnet für $C_3H_6Br_2$	Gefunden
Br	79,15	79,22

Siedepunkt 141 bis 142°.

Die untersuchte Flüssigkeit ist demnach Propylenbromid und daher das fragliche Gas *Propylen*.

Zinkpropyl wirkt also im gleichen Sinn wie Zinkäthyl auf Butylchloral ein.

2) *Zinkisobutyl und Butylchloral* (1 Mol. : 1 Mol.).

Das Zinkisobutyl scheint bis jetzt nur von Cahours*) durch Erhitzen von Quecksilberisobutyl mit Zink auf 120 bis 130° erhalten worden zu sein.

Da diese Bereitungsweise zu umständlich erschien, so wurde versucht die Verbindung direct aus Isobutyljodür und Zink zu erhalten.

Werden diese beiden Substanzen in einer Retorte, die mit einem Rückflufskühler verbunden ist, anf dem Wasserbad erhitzt, so bemerkt man nach Verlauf einiger Stunden in dem Gefäfse die Bildung schwerer weifser Nebel und zugleich beginnt nun auch eine ziemlich lebhafte Gasentwickelung. Das Volumen der Flüssigkeit vermindert sich allmählich und nach 8 bis 10 Stunden erscheint das Zink fast trocken, stellenweise mit einer weifsen pulverigen Masse bedeckt.

Die Umsetzung ist vollendet, wenn die Gasentbindung aufhört. Die Retorte wurde nun mit einem Drahtnetze umhüllt und das Zinkisobutyl rasch abdestillirt. Die Ausbeute schwankt zwischen 35 und 41 pC. der berechneten Menge.

Das Zinkisobutyl ist eine farblose schwere Flüssigkeit, welche den eigenthümlichen Geruch der organischen Zinkverbindungen zeigt, sich an der Luft sofort oxydirt, jedoch weniger leicht entzündlich ist als Zinkpropyl oder Zinkäthyl. Es siedet zwischen 165 bis 167° (Druck 734 mm)**) und erleidet beim Destilliren eine theilweise Zersetzung.

Das Butylchloral wurde zum Zinkisobutyl tropfenweise hinzufliefsen gelassen. Jeder einfallende Tropfen erzeugte ein

---

*) Staedel, Jahresbericht **2**, 156.

**) Cahours fand den Siedepunkt zwischen 185 und 188°.

zischendes Geräusch und die Flüssigkeit erwärmte sich nach kurzer Zeit so stark, dafs sie gekühlt werden mufste.

Nachdem eine gröfsere Menge des Butylchlorals eingetragen war, begann die Ausscheidung von Krystallen, die fortwährend zunahm, so dafs nach Beendigung des Versuches die ganze Masse fest wurde.

Das während der Reaction entweichende Gas wurde durch Brom geleitet und so ein Bromid erhalten, welches die Eigenschaften des Butylenbromids zeigte; eine Analyse desselben mufste unterbleiben, da die Substanz durch einen unglücklichen Zufall verloren ging.

Die krystallinische Zinkverbindung wurde am nächsten Morgen in salzsäurehaltiges Wasser eingetragen, wobei sich unter Gasentwicklung ein schweres Oel abschied, das nach kurzem Stehen krystallisirte. Die Krystalle wurden abgeprefst und mehrmals aus Aether umkrystallisirt. Die Analyse dieser Substanz, die Bestimmung ihres Schmelzpunktes (62°), sowie ihre sonstigen Eigenschaften erwiesen ihre Identität mit dem *Trichlorbutylalkohol.*

0,2248 g Substanz gaben 0,2228 CO_2 und 0,0843 H_2O.

0,1831 g „ „ 0,4435 AgCl.

	Berechnet für $C_4H_7Cl_3O$	Gefunden
C	27,04	27,03
H	3,94	4,16
Cl	60,00	59,92.

Zinkäthyl *), Zinkpropyl und Zinkisobutyl wirken demnach in ganz gleicher Weise auf Butylchloral ein, d. h. sie bewirken die Umwandlung desselben in Zinkderivate des Trichlorbutylalkohols.

---

*) Siehe diese Annalen **213**, 369.

Ueber die Trichlorphenomalsäure und die Constitution des Benzols;

von *Aug. Kekulé* und *Otto Strecker.*

Im Jahre 1866 begann Carius die Veröffentlichung einer Reihe von Abhandlungen *), in welchen er die Resultate einer offenbar mühevollen und sorgfältig durchgeführten Experimentaluntersuchung über die Producte der Einwirkung von chlorsaurem Kali und Schwefelsäure auf Benzol darlegte. Das Wesentlichste dieser Mittheilungen läfst sich in wenige Sätze zusammenfassen.

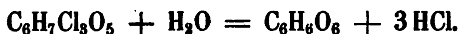
Wenn man Benzol mit Schwefelsäure und chlorsaurem Kali behandelt, so wird neben anderen Producten eine eigenthümliche chlorhaltige Säure gebildet, die als Chlorsubstitutionsproduct einer mit der Aepfelsäure homologen Säure betrachtet werden kann und die deshalb *Trichlorphenomalsäure* genannt wird. Sie hat die Formel $C_6H_7Cl_3O_5$ und entsteht nach folgender Gleichung :



$$C_6H_6 + 3\,ClO_2H = C_6H_7Cl_3O_5 + H_2O.$$

Als Nebenproducte treten auf : Oxalsäure, eine amorphe chlorhaltige Säure, Chlorbenzol, gechlorte Chinone, von welchen namentlich Dichlorchinon rein dargestellt und näher untersucht wurde, ferner gechlorte Hydrochinone und wahrscheinlich auch Chlorsubstitutionsproducte des Phenols.

Die Trichlorphenomalsäure ist wenig beständig. Bei Einwirkung von Alkalien, am besten beim Erwärmen mit Barytwasser zerfällt sie nach der Gleichung :



$$C_6H_7Cl_3O_5 + H_2O = C_6H_6O_6 + 3\,HCl.$$

---

*) Diese Annalen **140**, 317; **142**, 129; **148**, 315; **149**, 257; **155**, 217.

Das Spaltungsproduct ist eine dreibasische Säure, die, weil sie mit der Aconitsäure isomer ist, als *Phenakonsäure* bezeichnet wird. Sie ist polymer mit der Fumarsäure und zeigt mit dieser im Aeufseren einige Aehnlichkeit, ist aber doch bestimmt von ihr verschieden*).

Die Phenakonsäure addirt Wasserstoff und liefert dabei *Bernsteinsäure.* Bei Anwendung von Jodwasserstoff entsteht als einziges Product Bernsteinsäure und zwar in quantitativer Menge. Es findet also eine „polymere Umlagerung" statt nach folgender Gleichung**) :



$$2\,C_6H_6O_6 + 3\,H_2 = 3\,C_4H_6O_4.$$

Auch die Trichlorphenomalsäure bildet bei energischer Einwirkung von Reductionsmitteln Bernsteinsäure, wobei wahrscheinlich zunächst Penakonsäure gebildet wird. Bei weniger energischer Reduction werden chlorfreie Producte erhalten, die der Trichlorphenomalsäure noch nahe zu stehen scheinen.

Von Brom wird die Phenakonsäure in der Wärme leicht angegriffen. Bei Anwesenheit von wenig Wasser entstehen wesentlich zwei Modificationen der Dibrombernsteinsäure; ist mehr Wasser zugegen, so werden vorzugsweise zwei Modificationen der Monobrommaleïnsäure gebildet. Diese bromhaltigen Säuren sind offenbar identisch mit den schon damals bekannten und inzwischen näher untersuchten Substanzen, die man noch jetzt gewöhnlich als Dibrombernsteinsäure und Isodibrombernsteinsäure, sowie als Brommaleïnsäure und Isobrommaleïnsäure (Bromfumarsäure) bezeichnet. Auch bei dieser Einwirkung von Brom kann eine „polymere Umlagerung" angenommen werden :



$$2\,C_6H_6O_6 + 3\,Br_2 = 3\,C_4H_4Br_2O_4.$$

Aus dem Product der Einwirkung von Brom auf Phena-

---

*) Vgl. bes. diese Annalen **142**, 152.

) Vgl. bes. daselbst **149, 263.

konsäure entsteht beim Erwärmen mit Barytwasser, neben Brommaleïnsäure, eine Weinsäure und zwar unzweifelhaft Traubensäure.

Diese in mancher Hinsicht auffallenden Angaben mufsten selbstverständlich einiges Aufsehen, gleichzeitig aber auch gewisse Zweifel erregen.

Nicht allzu lange nach der letzten ausführlichen Abhandlung erschien dann eine kurze Notiz *), in welcher Carius selbst, gestützt auf einige Versuche über saure Kalisalze der Fumarsäure, die bestimmte Erklärung abgab: „es sei hiermit nachgewiesen, dafs die Phenakonsäure identisch ist mit Fumarsäure.“

Damit waren die Hauptschwierigkeiten gehoben. Die Trichlorphenomalsäure blieb zwar ein mysteriöser Körper und ihr Zerfallen in Fumarsäure blieb unerklärt, aber das früher unverständliche Verhalten der Phenakonsäure schien jetzt berechtigt und die Phenakonsäure verschwand aus der chemischen Literatur.

Im Jahre 1877 unterzog sich dann Krafft **) der an sich gewifs verdienstlichen Aufgabe eine Revision der Carius-schen Angaben zu unternehmen: Er „verfuhr aufs sorgfältigste nach der gegebenen Vorschrift“, „fand die Angaben über den Vorgang im allgemeinen bestätigt“ und isolirte einen in kaltem Wasser schwer löslichen Körper, der bei 131 bis 132° oder nach öfterem Umkrystallisiren bei 133 bis 134° schmolz und die durch die Formel $C_6H_3Cl_3O_2$ ausgedrückte Zusammensetzung zeigte. Der Körper war in allen Eigenschaften identisch mit dem schon von Städeler und später von Gräbe dargestellten Trichlorhydrochinon und gab in der That bei Einwirkung von wenig rauchender Salpetersäure das bei 155 bis 156° schmelzende Trichlorchinon. Dasselbe Tri-

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 4, 928.

**) Daselbst 10, 797.

chlorchinon fand sich auch fertig gebildet in der Benzolschicht vor und gab mit Kalilauge eine zuerst grüne, dann rothbraune Lösung, aus der sich beim Stehen die sehr charakteristischen Nadeln des chloranilsauren Kali's absetzten. Krafft zog aus seinen Versuchen den Schlufs: die Trichlorphenomalsäure sei nichts anderes als Trichlorhydrochinon. Er fügte bei: „in der That ist auch die Beschreibung der Trichlorphenomalsäure von Carius eine fast wörtliche Wiedergabe des vor längerer Zeit von Städeler und später von Gräbe über das Trichlorhydrochinon Mitgetheilten."

Seit dieser Zeit ist auch die Trichlorphenomalsäure so ziemlich aus der chemischen Literatur verschwunden; sie gilt für identisch mit Trichlorhydrochinon. Man übersah dabei, dafs Krafft im Grund genommen nur den Nachweis geliefert hatte, dafs durch Behandlung von Benzol mit Schwefelsäure und chlorsaurem Kali nicht nur das von Carius schon isolirte Dichlorchinon, sondern auch Trichlorchinon und Trichlorhydrochinon in greifbarer Menge erhalten werden können. Die Identität der Trichlorphenomalsäure mit Trichlorhydrochinon war von Krafft in keiner Weise erwiesen worden. Zunächst stimmen schon die Angaben über die physikalischen Eigenschaften beider Körper durchaus nicht vollständig überein, denn wenn auch beide Substanzen in kaltem Wasser schwer löslich sind und nahezu denselben Schmelzpunkt zeigen, so gaben doch alle Beobachter an, das Trichlorhydrochinon krystallisire in Nadeln oder Prismen, während Carius von seiner Trichlorphenomalsäure sagt, sie scheide sich aus Wasser in Blättchen oder Tafeln ab. Dann liefert das Trichlorhydrochinon mit Salpetersäure leicht das wohlcharakterisirte Trichlorchinon. Carius aber hatte seine Trichlorphenomalsäure mit Salpetersäure oxydirt und zu nitriren versucht. Er hatte damals gleichzeitig gechlorte Chinone unter den Händen und würde die Bildung eines solchen gewifs nicht

übersehen haben, wenn es entstanden wäre. Endlich giebt das Trichlorhydrochinon bei Einwirkung von Alkalien grün und roth gefärbte Lösungen. Sollte Carius das Eintreten so intensiver Färbungen nicht gesehen oder nicht erwähnenswerth gefunden haben? Die Trichlorphenomalsäure liefert aber beim Erwärmen mit Barytwasser die Phenakonsäure (Fumarsäure). Dieser einzig entscheidende Versuch ist von Krafft nicht ausgeführt worden und doch wird man füglich sagen können, dafs nur diejenige chlorhaltige Säure für identisch mit der Carius'schen Trichlorphenomalsäure gehalten werden kann, aus welcher sich Fumarsäure darstellen läfst, denn dafs Carius Fumarsäure, und zwar gröfsere Mengen von Fumarsäure unter den Händen hatte, wird wohl nicht bezweifelt werden dürfen; sonst hätte er die Umwandlungen derselben nicht bis zur Krystallmessung der Traubensäure verfolgen können.

Die im Nachfolgenden mitgetheilten Beobachtungen werden zeigen bis zu welchem Grad die Angaben von Carius und von Krafft richtig sind. Wenn wir die Resultate unserer kritischen Studien kurz zusammenfassen wollen, so können wir sagen : die reine Comödie der Irrthümer. Die Trichlorphenomalsäure entsteht nicht nach der von Carius gegebenen Bildungsgleichung und hat nicht die von Carius ihr zugeschriebene Formel $C_6H_7Cl_3O_5$; sie ist aber noch weniger, wie Krafft behauptet, identisch mit Trichlorhydrochinon. Sie spaltet auch bei Einwirkung von Alkalien nicht Chlorwasserstoff ab und liefert dabei auch keine Fumarsäure, aber nichtsdestoweniger ist die Phenakonsäure von Carius identisch mit Fumarsäure.

Dabei glauben wir weiter bemerken zu sollen, dafs wir den präparativen und descriptiven Theil der Carius'schen Arbeit durchaus bestätigt gefunden haben, während wir freilich dasselbe von den Analysen und Interpretationen nicht sagen

können. Krafft dagegen hat einfach die Bedingungen nicht wiederfinden können, unter denen Carius gearbeitet hatte. Er hat einige der Nebenproducte herausgearbeitet, deren Bildung von Carius schon beobachtet worden war, die eigentliche Trichlorphenomalsäure aber hat er übersehen.

Wenn das Trichlorhydrochinon mit der Trichlorphenomalsäure identisch wäre, so müfste es nothwendig beim Erwärmen mit Barytwasser Fumarsäure erzeugen. So unwahrscheinlich uns eine derartige Reaction auch scheinen mufste, so haben wir den Versuch dennoch angestellt, und da er uns von fundamentaler Wichtigkeit schien, haben wir ihn sechsmal wiederholt. Aus Phenol dargestelltes Trichlorhydrochinon (5 g in 100 g Wasser) wurde mit Barytwasser (20 g Barythydrat in 1200 g Wasser) zusammengebracht. Je nach der Art des Mischens trat entweder direct eine braune Färbung ein, oder eine grüne, die bald in braun überging. Bald schieden sich braune Flocken ab und beim Erwärmen wurde die Flüssigkeit stets dunkler. Nachdem der überschüssige Baryt durch Kohlensäure ausgefällt war, blieb eine braune Flüssigkeit, die beim Eindampfen braune amorphe Krusten von unerquicklichem Aussehen hinterliefs, aus welchen in keiner Weise Fumarsäure gewonnen werden konnte.

Nachdem wir so die Ueberzeugung gewonnen hatten, dafs das Trichlorhydrochinon offenbar nicht identisch mit Trichlorphenomalsäure ist, schritten wir zur Darstellung dieser Säure nach der Carius'schen Vorschrift.

Da nun bei dieser Darstellung die Bedingungen des Versuchs, also die Art der Operation, vom allergröfsten Einflufs sind, halten wir es für geeignet etwas ausführlich zu sein und die Carius'sche Vorschrift zunächst wörtlich wiederzugeben.

„Die beste Darstellungsweise ist folgende : Man bringt in Kochflaschen, welche dadurch nur etwa zur Hälfte gefüllt werden, ein erkaltetes Gemisch von 1200 g reinen Schwefelsäurehydrats mit 600 g Wasser, setzt 70 bis 80 g *reines* Benzol und nach starkem Schütteln in sehr kleinen Antheilen, etwa je $^1/_2$ g, 150 g *reines* chlorsaures Kalium hinzu. Das Gefäfs wird mit einem Glasstöpsel lose verschlossen und nach jedesmaligem Eintragen von chlorsaurem Kalium öfter stark geschüttelt, bis das Salz gelöst ist. Am Günstigsten ist eine Temperatur von etwa 18°; es findet dann Anfangs bei jedem neuen Zusatz von chlorsaurem Kalium eine gelinde Temperaturerhöhung statt, wobei man aber sorgen mufs, dafs diese nicht über 30° steigt. Nachdem etwa die Hälfte des chlorsauren Kaliums eingetragen ist, bleibt am Boden des Gefäfses ein krystallinisches Gemenge von letzterem Salze und saurem schwefelsaurem Kalium; man fährt unter häufigem Schütteln mit Eintragen fort, indem man nur darauf achtet, dafs keine zu starke Erwärmung und Entwicklung von chloriger Säure als Gas stattfindet. Nach 3 bis 5 Tagen pflegt die Operation so weit beendigt zu sein, dafs die geringen Mengen in dem krystallinischen Bodensatze noch enthaltenen chlorsauren Salzes in der Kälte nur noch äufserst langsam zersetzt werden; die Flüssigkeit hat dann auch eine röthlichere Farbe angenommen. Man erwärmt nun den Kolben in Wasser eingesenkt sehr allmählich und unter häufigem Schütteln zuletzt auf 60 bis 70°, bis *alles* Salz gelöst ist. Der Versuch ist beendigt, wenn dabei die wässerige Flüssigkeit wieder röthlich gefärbt erscheint. — Beim Erkalten krystallisirt aus der Lösung saures schwefelsaures Kalium mit Krystallwasser in prächtigen monoklinoëdrischen Tafeln; es ist besser, dieses zu verhüten, indem man die noch etwas warme Flüssigkeit mit ihrem halben Volum Wasser mischt."

Die Vorschrift ist so bestimmt wie möglich, denn man

wird zugeben, dafs es schwer ist die Art des Schüttelns genau zu beschreiben, und dafs einem Experimentator, der bei seiner Art des Schüttelns gute Resultate erhalten hatte, nicht wohl der Gedanke kommen konnte noch detaillirte Angaben zu machen.

Die von Carius angewandte Methode der weiteren Verarbeitung geben wir in abgekürzter Form. „Die Trichlorphenomalsäure ist zum gröfseren Theil in der sauren wässerigen Flüssigkeit, zum Theil aber auch in der aufschwimmenden Benzolschicht gelöst. Durch Verdampfen der letzteren in gelinder Wärme, Ausziehen des braunen theerartigen Rückstandes mit heifsem Wasser, Schütteln der filtrirten wässerigen Lösung mit Aether und Abdestilliren erhält man fast reine Trichlorphenomalsäure. Die saure wässerige Flüssigkeit wird mit Aether ausgeschüttelt, die ätherische Lösung eingedampft und der Rückstand in Wasser gelöst; dann wird zur Entfernung der Schwefelsäure Chlorbaryum zugefügt und wieder mit Aether ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung hinterläfst beim Verdunsten einen schwach gefärbten zähen Rückstand, der beim Behandeln mit wenig kaltem Wasser Trichlorphenomalsäure abscheidet. Durch Umkrystallisiren aus heifsem Wasser erhält man die Säure rein.“

Bei dem ersten Versuch zur Darstellung der Trichlorphenomalsäure verfuhren wir genau nach der Carius'schen Vorschrift, so wie wir dieselbe verstanden hatten. Drei gröfsere Glaskolben wurden mit einem erkalteten Gemisch von je 1200 g Schwefelsäurehydrat und 600 g Wasser beschickt, es wurden je 80 g Benzol zugefügt und in jeden Kolben 120 g chlorsaures Kali in kleinen Mengen langsam eingetragen. Die Kolben standen, um Erwärmung zu vermeiden, in gröfseren Gefäfsen, die mit kaltem Wasser gefüllt waren. Das chlorsaure Kali wurde in grob gepulvertem Zustand angewandt und es wurde tüchtig und so häufig geschüttelt, dafs der

Experimentator vollauf in Anspruch genommen war. Die Operation wurde in fünf Tagen zu Ende geführt. Beim Verdunsten der Benzolschicht hinterblieb ein brauner theerartiger Rückstand, aus dem mit heifsem Wasser eine braungefärbte Flüssigkeit ausgezogen wurde. Das Ungelöste roch stark nach Chloranil, wurde aber nicht weiter berücksichtigt. Der wässerige Auszug wurde mit Aether geschüttelt, die Aetherlösung abgehoben und der Aether abdestillirt. Es blieb ein brauner Rückstand, der bei schrittweisem Umkrystallisiren aus Wasser etwa 4 g krystallinischer Producte lieferte. Aus der sauren wässerigen Lösung konnten bei Verarbeitung nach der Carius'schen Vorschrift keine krystallisirten Producte erhalten werden.

Die bei der ersten Krystallisation erhaltene Substanz stimmte in ihren äufseren Eigenschaften mit der Carius-schen Trichlorphenomalsäure überein. Sie war in kaltem Wasser wenig, in heifsem leicht löslich und bildete kleine Blättchen, die bei 127 bis 131° schmolzen. Zwei Chlorbestimmungen gaben folgendes Resultat.

1. 0,1070 g mit Kalk verbrannt gaben 0,2110 AgCl, entsprechend 48,78 pC. Chlor.
2. 0,1204 g gaben 0,2390 AgCl, entsprechend 49,08 pC. Chlor.

Dies ist annähernd der Chlorgehalt des Trichlorhydrochinons, welches 49,88 pC. Chlor enthält, aber eine heifs gesättigte Lösung der Substanz gab bei Zusatz von rauchender Salpetersäure keine Abscheidung von gechlortem Chinon, während ein vergleichender Versuch zeigte, dafs Trichlorhydrochinon unter denselben Bedingungen reichliche Mengen von Trichlorchinon liefert. Die Lösung blieb sogar farblos und schied beim Erkalten Krystalle der offenbar unveränderten Verbindung ab.

Eine spätere Krystallisation von derselben Darstellung zeigte ein etwas anderes Aussehen. Eine Chlorbestimmung gab nahezu denselben Chlorgehalt.

0,3487 g gaben 0,6988 AgCl, entsprechend 49,55 pC. Chlor.

Dieses Präparat zeigte indefs mit Salpetersäure die bekannte Chinonreaction. Als eine wässerige Lösung mit rauchender Salpetersäure versetzt wurde, schieden sich reichliche Mengen eines gechlorten Chinons aus.

Unter den Bedingungen, unter welchen wir bei unserer ersten Operation gearbeitet hatten, waren also offenbar zwei verschiedene Körper von nahezu demselben Chlorgehalt gebildet worden. Der eine war unstreitig Trichlorhydrochinon (also die Trichlorphenomalsäure von Krafft), der andere, aller Wahrscheinlichkeit nach, die Trichlorphenomalsäure von Carius.

Wir suchten also die Versuchsbedingungen zu ändern und verfuhren bei der zweiten Darstellung in folgender Weise. Drei Kolben wurden genau wie vorher beschickt, aber während der Operation nicht gekühlt. Das chlorsaure Kali wurde in fein gepulvertem Zustand angewandt und im Verlauf von fünf Tagen in etwa 200 Portionen eingetragen. Es wurde aufserdem nicht so heftig und nicht so andauernd geschüttelt wie bei der ersten Darstellung. Bei Verarbeitung der Benzolschicht und der wässerigen Lösung erhielten wir diesmal nahezu 12 g eines krystallisirten Products vom Aussehen der Trichlorphenomalsäure, welches mit rauchender Salpetersäure keine Chinonreaction zeigte.

Um Klarheit zu gewinnen stellten wir einen dritten Versuch in der Weise an, dafs unter Zuhülfenahme eines Dieners andauernd bis zur Ermüdung geschüttelt wurde. Diesmal erhielten wir wenig und schwer zu reinigende Trichlorphenomalsäure, es waren wesentlich gechlorte Chinone und gechlorte Hydrochinone gebildet worden. Wiederholte Darstellungen bestätigten diese Erfahrung. Ein allzu häufiges und starkes Schütteln, durch welches fortwährend fein zertheiltes Benzol in die wässerige Schicht eingeführt wird, ist durchaus

nicht vortheilhaft; weit zweckmäfsiger ist es durch eine mehr schwingende als schüttelnde Bewegung den Kolbeninhalt nur zum Rotiren zu bringen. Die besten Ausbeuten erhielten wir, als (bei Verwendung der oben angegebenen Mengen) am ersten Tag 30, am zweiten Tag 40, am dritten und vierten je 30 und am fünften Tag 20 g feingepulvertes chlorsaures Kali in sehr kleinen Mengen eingetragen und dabei in der zuletzt angegebenen Weise geschüttelt wurde. Künstliches Kühlen ist nicht erforderlich, da die Temperatur nur selten über 25° steigt. Wir erhielten so aus drei Kolben 20 g reine Trichlorphenomalsäure.

Für die weitere Verarbeitung haben wir die von Carius gegebene Vorschrift vollständig zweckentsprechend gefunden, halten es aber doch für geeignet unsere Erfahrungen mitzutheilen. Wir bemerken dabei zunächst, dafs die Trennung der Trichlorphenomalsäure von Trichlorhydrochinon gewisse Schwierigkeiten bietet und dafs es deshalb zweckmäfsig ist, die Bildung des letzteren möglichst zu vermeiden. Man erreicht dies durch die von uns angewandte Art des Schüttelns, zum Theil wohl, weil so das in Lösung befindliche gechlorte Hydrochinon in gechlortes Chinon umgewandelt wird. Bei gut geleiteten Operationen entsteht kein gechlortes Hydrochinon und nur wenig gechlortes Chinon, dagegen stets viel Monochlorbenzol, während nur wenig Benzol unverändert bleibt. Wir verfuhren in folgender Weise. Nachdem die Operation durch Erwärmen auf 70° zu Ende geführt war, wurden je 600 cbcm Wasser zugesetzt und die beiden Schichten getrennt. Die Benzolschicht wurde entweder eingedampft, oder das Flüchtige im Vacuum abdestillirt. Bisweilen blieb eine krystallinische Masse, die direct aus Wasser umkrystallisirt werden konnte. In anderen Fällen blieb ein brauner theerartiger Rückstand, der mit heifsem Wasser ausgezogen wurde. Durch Zusatz von Chlorbaryum wurde etwa vor-

handene Schwefelsäure gefällt, dann wieder mit Aether ausgeschüttelt, der Aether abdestillirt und der Rückstand aus heifsem Wasser umkrystallisirt.

Die wässerige Schicht des Reactionsproducts wurde mit Aether behandelt, die ätherische Lösung mit etwas Chlorbaryum durchgeschüttelt, nach vorhergegangener Filtration mit Chlorcalcium getrocknet und eingedampft u. s. w.

Die zuletzt erhaltenen wässerigen Lösungen gaben bei schrittweisem Verdampfen drei bis vier Krystallisationen. Die letzten Mutterlaugen hinterliefsen stets schmierige, mehr oder weniger gefärbte Rückstände, die nicht weiter berücksichtigt wurden. Jede Krystallisation ist mit rother rauchender Salpetersäure auf etwaigen Gehalt an gechlorten Hydrochinonen zu prüfen. Schliefslich werden die vereinigten Producte aus heifsem Wasser umkrystallisirt.

Das so erhaltene Product zeigt alle Eigenschaften der Carius'schen Trichlorphenomalsäure. Es ist in kaltem Wasser schwer, in heifsem leicht löslich und krystallisirt beim Erkalten der heifsen Lösung in kleinen glänzenden Blättchen, die bei 131 bis 132° schmelzen. In Benzol und Chloroform ist die Substanz leicht löslich und hinterbleibt beim Verdunsten dieser Lösungen in dickeren durchsichtigen Täfelchen. Fügt man zu einer warmen wässerigen Lösung concentrirte Salzsäure oder starke Salpetersäure (1,45 spec. Gewicht), so scheiden sich bei längerem Stehen gröfsere Blättchen aus, die bei 132° schmelzen. Die Säure sublimirt zum gröfsten Theil unzersetzt und ist auch mit Wasserdämpfen flüchtig. Sie riecht angenehm. Beim Erhitzen mit Wasser schmilzt sie, ehe sie sich löst. Die wässerige Lösung treibt aus den Carbonaten der Alkalien und alkalischen Erden Kohlensäure aus, aber die so erhaltenen Salzlösungen zersetzen sich bald unter Bildung von Chloriden.

Carius hatte aus seinen Analysen die Formel $C_6H_7Cl_3O_5$ hergeleitet. Er hatte gefunden :

	Theorie		Versuch		
C_6	84	27,12	27,01	27,18	27,04
H_7	7	2,64	2,75	2,86	2,70
Cl_3	106,5	40,13	40,15	40,21	40,07
O_5	80	30,11	—	—	—

Unsere Analysen gaben folgende Resultate :

1. 0,2071 g (nach Kopfer verbrannt) gaben 0,2112 CO_2 und 0,0286 H_2O.
2. 0,2048 g (nach Kopfer verbrannt) gaben 0,2070 CO_2 und 0,0280 H_2O.
3. 0,2403 g (mit Kalk verbrannt) gaben 0,4776 AgCl.

Daraus berechnet sich die Formel $C_5H_3Cl_3O_3$, wie folgende Zusammenstellung zeigt, in welche die beiden früher schon mitgetheilten Chlorbestimmungen mit aufgenommen sind :

	Berechnet		Gefunden				
			1.	2.	3.		
C_5	60	27,66	27,81	27,56	—	—	—
H_3	3	1,38	1,53	1,51	—	—	—
Cl_3	106,5	49,00	—	—	49,17	48,78	49,08
O_3	48	21,96	—	—	—	—	—
	217,5	100,00.					

Die Kohlenstoffbestimmungen von **Carius** weichen von den unserigen nur wenig ab. Den Wasserstoff hat **Carius** beträchtlich höher gefunden als wir, und wir sind nicht in der Lage von der Ursache dieser Differenz Rechenschaft zu geben. Das Chlor fand **Carius** etwa 9 pC. (nahezu 20 pC. des Chlors) niedriger als wir. Die wahrscheinliche Ursache dieses Verlusts werden wir nachher darlegen.

Versucht man nun sich von der Constitution einer nach der empirischen Formel $C_5H_3Cl_3O_3$ zusammengesetzten Säure, die aus Benzol entsteht und die bei Spaltung Fumarsäure erzeugt, Rechenschaft zu geben, so drängt sich eine Vermuthung auf, die in folgender Structurformel ihren Ausdruck findet :



$$CCl_3-CO-CH=CH-CO_2H.$$

Eine solche Säure hätte in der Constitution eine gewisse Aehnlichkeit mit :



Chloral . . CCl_3-COH

und mit Trichloraceton, oder :



Methylchloral $CCl_3-CO-CH_3$.

Da nun das Chloral bei Einwirkung von Basen leicht Chloroform und Ameisensäure erzeugt, und da das Methylchloral bei Behandlung mit Kalilauge oder Barytwasser nach den Versuchen von Krämer *) und von Morawsky **) in entsprechender Weise in Chloroform und Essigsäure zerfällt, so sollte eine derartig constituirte Säure sich in Chloroform und Fumarsäure (resp. eine Säure von der Zusammensetzung der Fumarsäure) zu zerlegen im Stande sein.

Eine so constituirte Säure sollte weiter als „ungesättigte" (wasserstoffärmere) Verbindung „additionsfähig" sein, also beispielsweise mit zwei Bromatomen sich direct vereinigen.

Zersetzung der Trichlorphenomalsäure mit Baryt. Phenakonsäure.

Beim Erwärmen mit Barytwasser zerfällt die Trichlorphenomalsäure nach Carius ***) im Sinn der folgenden Gleichung :



$$C_6H_7Cl_3O_5 + H_2O = C_6H_6O_6 + 3\,HCl.$$

„Nachdem die Zusammensetzung der Trichlorphenomalsäure völlig sicher gestellt war", hat Carius „diese etwas ungewöhnliche Reaction durch einen quantitativen Versuch (Bestimmung des gebildeten Chlorbaryums) controlirt." Dabei ist zu berücksichtigen, dafs Carius den Chlorgehalt der Trichlorphenomalsäure um etwa $^1/_5$ zu niedrig gefunden hatte;

---

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 7, 258.

**) J. f. pr. Ch. [2] 12, 388.

***) Diese Annalen 142, 149.

er hatte also bei dieser quantitativen Bestimmung nur etwa $^4/_5$ des Chlors der Trichlorphenomalsäure in Chlorbaryum umgewandelt. Die Ursache des Verlusts erklärt sich durch die folgenden Beobachtungen.

Die Trichlorphenomalsäure zerfällt leicht im Sinn folgender Gleichung :



$$C_5H_3Cl_3O_3 + H_2O = CHCl_3 + C_4H_4O_4.$$

Wird die Säure mit Barytwasser erwärmt, so macht sich schon bei Anwendung kleiner Mengen der Geruch des Chloroforms bemerkbar. Werden etwas gröfsere Mengen verwandt und die Operation in einem Destillirapparat ausgeführt, so kann leicht Chloroform gewonnen werden. Aus 10 g Trichlorphenomalsäure erhielten wir beispielsweise 1,5 g reines bei 61° siedendes Chloroform, obgleich der Versuch insofern in ungünstigen Bedingungen ausgeführt worden war, als die Lösung der Trichlorphenomalsäure der heifsen Lösung von Barythydrat allmählich zugefügt wurde. Das ist freilich kaum mehr als $^1/_4$ der theoretischen Menge, aber man weifs, und wir haben es durch besondere Versuche bestätigt, dafs das Chloroform beim Erwärmen mit Barytwasser leicht unter Bildung von Chlorbaryum zersetzt wird.

Jetzt wird es einigermafsen verständlich, warum Carius bei seinen Analysen der Trichlorphenomalsäure so grofse Verluste an Chlor erlitt. Er führte diese Bestimmungen nach der von ihm kurz vorher ausgearbeiteten Methode durch Erhitzen mit Salpetersäure im zugeschmolzenen Rohr aus. Diese Methode giebt unstreitig in all den Fällen, in welchen eine vollständige Verbrennung erzielt wird, ungemein scharfe Resultate, aber man hat leider niemals Sicherheit darüber, ob vollständige Verbrennung erreicht worden ist, und es ist deshalb in der Regel und namentlich bei flüchtigen Chlorverbindungen oder bei Körpern, welche flüchtige Chlorverbindungen abspalten können, rathsam, wenigstens eine Chlorbestimmung nach der

alten Kalkmethode auszuführen. Giebt die Carius'sche Methode annähernd dieselben Zahlen, so hat man dann alles Recht, die nach ihr gewonnenen Werthe für die genaueren zu halten.

Zur Darstellung der Carius'schen Phenakonsäure verfuhren wir bei wiederholten Operationen wie folgt: 10 g Trichlorphenomalsäure, in 100 g Wasser gelöst, wurden in eine Lösung von 8 g Barythydrat in 400 g Wasser eingegossen und das Gemisch auf etwa 80° erwärmt. Nach etwa 30 Minuten war die Reaction beendigt. Der überschüssige Baryt wurde mit Kohlensäure gefällt und die filtrirte Lösung schrittweise eingeengt. Beim Erkalten schieden sich farblose glänzende Blättchen eines Barytsalzes aus, welches durch zweimaliges Umkrystallisiren von dem anhaftenden Chlorbaryum befreit werden konnte.

Das so erhaltene Salz ist offenbar identisch mit dem phenakonsauren Baryt von Carius. Es ist in kaltem Wasser relativ schwer, in heifsem weit leichter löslich und krystallisirt sowohl beim Erkalten der heifsen Lösung als beim Eindampfen in perlmutterglänzenden Blättchen. Es hat die Zusammensetzung $C_4H_2O_4Ba, H_2O$.

1,2816 g des lufttrockenen Salzes verloren bei fünftägigem Erhitzen auf 160° 0,0794 g, entsprechend 6,45 pC. Wasser.

0,2022 g des getrockneten Salzes gaben 0,1867 SO_4Ba, entsprechend 54,30 pC. Baryum.

Die Formel $C_4H_2O_4Ba, H_2O$ verlangt 6,69 pC. H_2O; gefunden 6,45 pC.
„ „ $C_4H_2O_4Ba$ „ 54,62 „ Ba „ 54,30 „

Das trockene Salz hat also die Zusammensetzung des fumarsauren Baryts, aber es ist nicht *fumarsaurer*, sondern *maleïnsaurer* Baryt. Dies zeigen schon sein Aussehen, seine Löslichkeitsverhältnisse und namentlich sein Krystallwassergehalt. Der fumarsaure Baryt krystallisirt aus Wasser mit

3 Mol. Krystallwasser und fällt nach den von Anschütz *) gemachten Erfahrungen beim Kochen seiner wässerigen Lösung und auch wenn diese Lösung im Wasserbad eingedampft wird, wasserfrei, als unlösliches Pulver aus.

Auch das aus dem Baryumsalz dargestellte Silbersalz zeigt das charakteristische Verhalten des maleïnsauren Silbers. Setzt man zu der wässerigen Lösung des Barytsalzes eine Lösung von salpetersaurem Silber, so entsteht ein weifser käseartiger Niederschlag, der bald krystallinisch wird und unter dem Mikroskop als dünne glänzende Täfelchen erscheint.

0,2100 g dieses Silbersalzes gaben 0,1374 metallisches Silber, entsprechend 65,43 pC. Silber.

Die Formel $C_4H_2O_4Ag_2$ verlangt 65,45 pC. Silber.

Aus diesem Silbersalz haben wir durch Zersetzen mit Schwefelwasserstoff die Säure dargestellt. Beim Verdunsten im Vacuum bileb eine krystallinische Masse, die sich in Wasser sehr leicht löste und bei 132⁰ schmolz.

Es war also bei Zersetzung der Trichlorphenomalsäure mit Baryt offenbar *Maleïnsäure* gebildet worden. Durch Erwärmen mit Salzsäure konnte dieselbe leicht in *Fumarsäure* umgewandelt werden.

Auch bei Zersetzung des aus Trichlorphenomalsäure mit Barythydrat dargestellten phenakonsauren Baryts mit der gerade genügenden Menge, und selbst mit schwach überschüssiger Schwefelsäure erhält man Maleïnsäure, wenn das Barytsalz völlig frei von Chlorbaryum war. Die Maleïnsäure wird nämlich von wenig Schwefelsäure selbst bei wiederholtem Eindampfen nur sehr langsam und unvollständig in Fumarsäure übergeführt. Enthält dagegen der angewandte phenakonsaure Baryt noch Chlorbaryum, so wird beim Eindampfen der durch Schwefelsäure frei gemachten Säure direct Fumarsäure er-

---

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 12, 2282.

halten, weil die anwesende Salzsäure die Umwandlung der Maleïnsäure in Fumarsäure hervorruft.

Jetzt erklären sich viele bisher dunkle Stellen der Carius'schen Beobachtungen. Zunächst schon die Angaben über die Darstellung der Phenakonsäure. Da wird eine Methode in Anwendung gebracht, die für Gewinnung einer in Wasser leicht löslichen Säure berechnet ist, und man erhält schliefslich ein Product, welches 150 Th. Wasser zur Lösung bedarf. Dann weiter die Erfahrungen, welche Carius bei seinen offenbar sorgfältigen Studien über die Einwirkung von Brom auf Phenakonsäure machte. Er erhielt hier neben Dibrombernsteinsäure auch Isodibrombernsteinsäure. Man sieht deutlich, dafs die Phenakonsäure, welche er zu diesen Versuchen verwandte, ein Gemisch von Fumarsäure und von noch nicht umgewandelter Maleïnsäure war. Hätte er reine Fumarsäure, also diejenige Phenakonsäure, deren physikalische Eigenschaften er bestimmte, in Anwendung gebracht, so würde nur Dibrombernsteinsäure haben entstehen können u. s. w.

Was Carius über phenakonsaure Salze mittheilt, läfst sich nicht mehr mit Sicherheit entziffern, weil diese Salze zum Theil aus dem direct dargestellten Barytsalz, zum Theil aber aus freier Phenakonsäure dargestellt wurden, von welcher es fraglich bleiben mufs, ob sie reine Fumarsäure oder ein Gemisch von Fumarsäure und Maleïnsäure war. Der phenakonsaure Baryt, direct aus Trichlorphenomalsäure gewonnen, war sicher maleïnsaurer Baryt. Der phenakonsaure Kalk, aus reiner Phenakonsäure dargestellt, stimmt in den Eigenschaften auf fumarsauren Kalk. Das aus ihm dargestellte Bleisalz mufs also ebenfalls ein fumarsaures Salz gewesen sein. Die Angaben über das Silbersalz beziehen sich offenbar zum Theil auf maleïnsaures, zum anderen Theil, wie es scheint, auf fumarsaures Silber. Aehnlich liegt es für die

Kalisalze, die Carius zuerst *) aus dem direct erhaltenen phenakonsauren Baryt, also einem maleïnsauren Salz, später aber **) unter Verwendung freier Phenakonsäure, also Fumarsäure, darstellte u. s. w.

Trichlorphenomalsäure und Brom. — Die Trichlorphenomalsäure verbindet sich ausnehmend leicht mit Brom. Fügt man zu einer Lösung von Trichlorphenomalsäure in Chloroform Brom im Verhältnifs der Moleculargewichte, so verschwindet schon bei gewöhnlicher Temperatur allmählich die Farbe des Broms. Durch Erhitzen auf etwa 60° wird die Reaction wesentlich beschleunigt. Sie verläuft dann so rasch, dafs die Operation füglich im offenen Kolben ausgeführt werden kann. Die Lösung hinterläfst bei freiwilligem Verdunsten durchsichtige, wohlausgebildete Krystalle, welche nach der optischen Untersuchung dem triklinen System angehören. Die gebildete bromhaltige Säure ist in kaltem Wasser nicht und auch in siedendem nur schwer löslich, sie löst sich leicht in Alkohol, Aether und Chloroform. Ein aus Chloroform dreimal umkrystallisirtes Präparat schmolz bei 97,5°, wurde aber schon bei etwa 90° weich. Die Säure ist sublimirbar und verflüchtigt sich langsam schon bei der Temperatur des Wasserbads; auch mit Wasserdampf kann sie verflüchtigt werden.

Die Analyse gab folgende Zahlen :

0,3849 g gaben 0,2283 CO_2 und 0,0356 H_2O.

0,2512 g mit Kalk verbrannt gaben 0,5406 eines Gemisches von AgCl und AgBr, aus welchem nach Reduction mit Zink und Schwefelsäure, Lösen in Salpetersäure und Fällen mit Salzsäure 0,4799 AgCl erhalten wurden.

---

*) Diese Annalen **142**, 154.

) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **4, 928.

	Berechnet		Gefunden
C_5	60	15,90	16,25
H_3	3	0,79	1,01
Cl_3	106,5	28,21	28,62
Br_2	160	42,38	42,35
O_3	48	12,72	—
	377,5	100,00.	

Die Säure hat also die Formel $C_5H_3Cl_3Br_2O_3$ und entsteht aus der Trichlorphenomalsäure durch directe Aufnahme von Brom :



$$C_5H_3Cl_3O_3 + Br_2 = C_5H_3Cl_3Br_2O_3.$$

Wie die Trichlorphenomalsäure selbst, so spaltet auch ihr Bromadditionsproduct bei Einwirkung von Basen leicht Chloroform ab. Da die Trichlorphenomalsäure bei dieser Zersetzung Maleïnsäure erzeugt, so war für die bromhaltige Säure die Bildung von inactiver Weinsäure zu erwarten. Wir haben daher einige Gramm der bromhaltigen Säure mit Kalkwasser längere Zeit gekocht. Es schied sich ein weifses Pulver aus, welches sich in Salzsäure unter schwacher Entwicklung von Kohlensäure löste. Die Lösung gab mit Ammoniak einen krystallinischen Niederschlag. Dieser wurde wieder in Salzsäure gelöst und der Lösung heifses Wasser, Ammoniak und Essigsäure zugesetzt. Beim Stehen schieden sich kleine Kryställchen aus, welche die charakteristische Form des inactiv weinsauren Kalks zeigten, jene compacten Kryställchen, welche der Eine von uns, obgleich sie offenbar nicht dem regulären System angehören, früher als „würfelähnlich“ bezeichnet hat.

Aus der kalkhaltigen Lösung, welche von dem ersten Niederschlag abfiltrirt worden war, wurde der überschüssige Kalk in der Hitze durch Kohlensäure gefällt. Die filtrirte Lösung gab bei längerem Stehen dieselben charakteristischen Kryställchen des inactiv weinsauren Kalks.

Wir wollen hier noch darauf aufmerksam machen, dafs die amorphe, chlorhaltige Säure, welche Carius neben der Trichlorphenomalsäure erhielt, und die bei Zersetzung mit Barytwasser Chlormaleïnsäure lieferte *), vielleicht ein unserem Bromadditionsproduct entsprechendes Chloradditionsproduct ist, dessen Bildung in den Bedingungen des Versuchs sehr wohl möglich erscheint. Vielleicht ist diese chlorhaltige Säure auch ein Chlorsubstitutionsproduct der Trichlorphenomalsäure, von dessen Bildung man sich ebenfalls leicht Rechenschaft geben könnte.

Die mitgetheilten Versuche lassen wohl darüber keinen Zweifel, dafs der sogenannten Trichlorphenomalsäure wirklich die Constitutionsformel zukommt, die wir oben schon mitgetheilt haben. Sie kann demnach als β-Trichloracetylacrylsäure bezeichnet werden. Das aus ihr durch Addition von Brom entstehende Product wäre dann β-Trichloracetyl-α-β-dibrompropionsäure.

Beide Säuren stehen in einfacher Beziehung zu einigen bekannten Substanzen :

β-Trichloracetylacrylsäure . . . . . (Trichlorphenomalsäure)	$CCl_3-CO-CH{=}CH-CO_2H$
β-Trichloracetyl-α-β-dibrompropionsäure	$CCl_3-CO\text{-}CHBr\text{-}CHBr\text{-}CO_2H$
β-Acetylpropionsäure . . . . (Lävulinsäure)	$CH_3-CO-CH_2\text{-}CH_2\text{-}CO_2H$
γ-Oxynormalvaleriansäure	$CH_3\text{-}CH.OH\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CO_2H$
Normalvaleriansäure	$CH_3-CH_2-CH_2\text{-}CH_2\text{-}CO_2H$.

Es mufs danach sehr wahrscheinlich erscheinen, dafs es gelingen werde, die sogenannte Trichlorphenomalsäure und auch ihr Bromadditionsproduct durch reducirende Agentien schrittweise in Lävulinsäure, γ-Oxyvaleriansäure, resp. deren

---

*) Vgl. besonders diese Annalen **142**, 139 und **155**, 217.

Lacton, und in Normalvaleriansäure umzuwandeln. Derartige Reductionsversuche bieten jedoch schon deshalb einige Schwierigkeit, weil beide Säuren ausnehmend leicht Chloroform abspalten, während das andere Spaltungsproduct zu Bernsteinsäure reducirt wird.

Wir haben einige Versuche in dieser Richtung angestellt, sind aber, obgleich relativ grofse Mengen von Trichlorphenomalsäure und dem aus ihr entstehenden Bromadditionsproduct verwendet wurden, bis jetzt zu keinen bestimmten Resultaten gekommen. Wir haben die Reduction wiederholt mit Zink und Salzsäure, mit Zink und Schwefelsäure und dann mit Natriumamalgam in einer durch Essigsäure oder verdünnte Schwefelsäure schwach sauer gehaltenen Lösung versucht. Bei einzelnen Operationen erhielten wir durch Destillation des sauren Reactionsproducts mit Wasserdampf ein schwach saures Destillat, welches einen der Valeriansäure ähnlichen Geruch zeigte. Aus dem mit Soda versetzten Destillationsrückstand, Ausschütteln mit Aether und Destillation der ätherischen Lösung erhielten wir einige Tropfen einer hochsiedenden, ölartigen Flüssigkeit, welche vielleicht das Lacton der γ-Oxyvaleriansäure war. Bernsteinsäure haben wir mehrfach beobachtet. Schliefslich haben wir auf Fortführung dieser Versuche Verzicht geleistet, weil die Darstellung der Trichlorphenomalsäure des unangenehmen und lang anhaftenden Geruchs der Nebenproducte wegen eine auf die Dauer ausnehmend peinliche Operation ist.

Bildung von Trichlorphenomalsäure aus Chinon.

Betrachtungen, die wir nachher mittheilen werden, veranlafsten uns zu versuchen, ob auch aus Chinon Trichlorphenomalsäure erhalten werden kann. Wir verfuhren folgendermafsen : 25 g Chinon wurden in fein gepulvertem Zustand in einem erkalteten Gemisch von 500 g Schwefel-

säure und 250 g Wasser suspendirt und 70 g fein gepulvertes chlorsaures Kali in kleinen Portionen eingetragen. Das Chinon färbte sich allmählich heller. Später schwamm auf der dunkelgelb gefärbten Flüssigkeit ein gelber harzartiger Körper, dessen Menge bei weiterem Eintragen von chlorsaurem Kali kleiner wurde. Nach drei Tagen wurde erwärmt bis zur Auflösung des noch vorhandenen chlorsauren und des gebildeten schwefelsauren Kali's, wobei sich auch die geringe Menge der aufschwimmenden gelben Substanz noch löste. Nun wurden 500 cbcm Wasser zugegeben und nach dem Erkalten von einer kleinen Menge einer kleberigen Materie abfiltrirt. Die bernsteingelbe Flüssigkeit wurde mit Aether ausgeschüttelt; die ätherische Lösung mit Chlorbaryum behandelt, der Aether abdestillirt und der Rückstand aus Wasser umkrystallisirt. Das Product zeigt alle Eigenschaften der Trichlorphenomalsäure. Es bildete kleine Blättchen, die bei 131 bis 132° schmolzen; zeigte gegen Wasser, Alkohol, Aether und Chloroform dieselbe Löslichkeit wie die aus Benzol dargestellte Trichlorphenomalsäure und lieferte beim Erwärmen mit Barytwasser Chloroform und Maleïnsäure. Bei Einwirkung von Brom auf seine ätherische Lösung entstanden die charakteristischen Krystalle des Bromadditionsproducts, die bei 97° schmolzen und beim Erwärmen mit Barytwasser den Geruch des Chloroforms zeigten.

Aus 25 g Chinon waren 4 g Trichlorphenomalsäure erhalten worden; für einen ersten Versuch gewiſs eine verhältniſsmäſsig gute Ausbeute.

Betrachtungen über die Bildung der sogenannten Trichlorphenomalsäure.

Nachdem Carius die Identität seiner Phenakonsäure mit Fumarsäure nachgewiesen hatte, lag es nahe aus der Con-

stitution der Fnmarsäure Schlüsse auf die Constitution des Benzols zu ziehen. Da man zu jener Zeit der Fumarsäure allgemein die Constitution :



$$CO_2H-CH=CH-CO_2H$$

zuschrieb, konnte man geneigt sein, auch in dem Benzol mindestens ein doppelt gebundenes Kohlenstoffpaar, und demnach vier in derselben Weise wie in der Fumarsäure verkettete Kohlenstoffatome anzunehmen. Es liegt auf der Hand, dafs ein derartiger Schlufs nur wenig Berechtigung gehabt hätte, denn die Fumarsäure tritt nicht als directes Spaltungsproduct des Benzols, sondern als Zersetzungsproduct der vorher gebildeten Trichlorphenomalsäure auf. Bei ihrer Bildung spaltet die Trichlorphenomalsäure, nach den Angaben von Carius, Chlorwasserstoff ab, es war also sehr wohl denkbar, dafs erst jetzt die doppelte Kohlenstoffbindung hervorgebracht wurde, und man war also nicht zu der Annahme berechtigt, eine solche doppelte Bindung sei schon im Ausgangsmaterial vorhanden gewesen.

Jetzt nachdem die sogenannte Trichlorphenomalsäure als β-Trichloracetylacrylsäure :

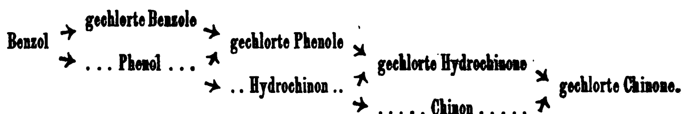


$$CCl_3-CO-CH=CH-CO_2H$$

erkannt ist, wäre ein derartiger Rückschlufs auf die Constitution des Benzols schon weit eher berechtigt. Eine wirkliche Beweiskraft wird man ihm indefs nicht zuerkennen dürfen, so lange die Bildung der β-Trichloracetylacrylsäure nicht aufgeklärt ist.

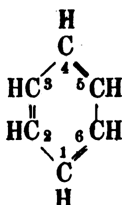
Versucht man nun sich von der Bildung der β-Trichloracetylacrylsäure Rechenschaft zu geben, so kommt man zunächst zu der Ueberzeugung, dafs diese Säure gewifs nicht das directe Product einer einfachen Einwirkung irgend einer Sauerstoffsäure des Chlors auf das Benzol ist, und es wäre deshalb ein nutzloses Bemühen ihre Bildung durch einfache Formelgleichung ausdrücken zu wollen. Die sogenannte Tri-

chlorphenomalsäure entsteht offenbar nach mancherlei Zwischenproducten und gerade deshalb neben zahlreichen Nebenproducten bei der gleichzeitig chlorirenden und oxydirenden Einwirkung der aus dem chlorsauren Kali durch Schwefelsäure erzeugten Zersetzungsproducte der Chlorsäure. Man wird sich vielleicht am meisten der Wahrheit nähern, wenn man annimmt, die Aenderungen, welche das Benzol erleidet, fänden zunächst im Sinn des folgenden Schemas statt :



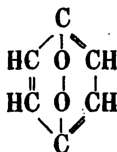
Da alle diese Umwandlungen auf die Bildung eines gechlorten Chinons hinstreben, wird man weiter zu der Annahme geführt, ein solches gechlortes Chinon sei die Muttersubstanz der β-Trichloracetylacrylsäure. Bei chlorirender Einwirkung entsteht nun bekanntlich aus dem Monochlorchinon eine derjenigen Modificationen des Dichlorchinons, welche das zweite Chloratom gewissermafsen auf der entgegengesetzten Seite des Moleculs enthalten wie das erste. Dasselbe Dichlorchinon ist von Carius aus den Nebenproducten bei der Darstellung der Trichlorphenomalsäure isolirt worden. Wenn man sich vorstellt, der weitere, oxydirend-chlorirende Angriff fände für einen Theil des Monochlorchinons auf derselben Seite des Moleculs statt, auf welcher sich schon das erste Chloratom befindet, so kann man sich leicht denken, dafs auf dieser Seite des Moleculs eine Sprengung gebundener Kohlenstoffatome und sogar das Loslösen eines Kohlenstoffatoms in Form, gleichgültig welcher Verbindung eintrete.

Legt man, um diesen Betrachtungen eine bestimmtere Form zu geben, zunächst diejenige Ansicht über die Constitution des Benzols zu Grunde, welche in der sogenannten Sechseckformel ihren Ausdruck findet :



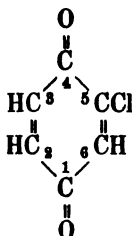
und versucht man, sich von der Bildung der Trichlorphenomalsäure direct aus Benzol Rechenschaft zu geben, so stöfst man auf beträchtliche Schwierigkeiten. Man mufs dann Folgendes annehmen : ein Kohlenstoffatom (etwa 6) wird eliminirt, das eine der benachbarten (etwa 1) wird oxydirt und liefert so CO_2H, das andere (also 5) nimmt drei Chloratome auf, während 4 sich durch zwei Verwandtschaften an Sauerstoff bindet und gleichzeitig die doppelte Bindung zwischen 4 und 5 sich in einfache umwandelt.

Bezieht man die s. g. Trichlorphenomalsäure auf das Chinon oder das Monochlorchinon und benutzt man dabei die jetzt noch am meisten gebräuchliche Ansicht über die Constitution des Chinons, die in folgendem Schema zum Ausdruck kommt :



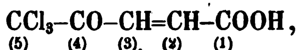
so werden diese Schwierigkeiten nicht gehoben.

Legt man dagegen die schon mehrfach ausgesprochene und von manchen Gesichtspunkten aus wahrscheinlichere Ansicht über die Constitution des Chinons zu Grunde, nach welcher das Monochlorchinon durch folgendes Formelschema ausgedrückt werden kann :



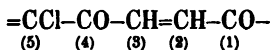
so läfst sich die Bildung der β-Trichloracetylpropionsäure in verhältnifsmäfsig einfacher und ziemlich plausibler Weise deuten. Man hat jetzt nur anzunehmen, der oxydirend-chlorirende Angriff erfolge an der erfahrungsmäfsig schwächsten Stelle des Moleculs, das Kohlenstoffatom 6 werde als Kohlensäure eliminirt, das eine der benachbarten Kohlenstoffatome (1) nehme gleichzeitig Hydroxyl, das andere Nachbaratom (5) zwei Atome Chlor auf.

Versieht man die Kohlenstoffatome der β-Trichloracetylacrylsäure mit denselben Zahlen, die in dem Formelschema des Monochlorchinons benutzt sind :



$$\underset{(5)}{CCl_3}-\underset{(4)}{CO}-\underset{(3)}{CH}=\underset{(2)}{CH}-\underset{(1)}{COOH},$$

so wird diese Vorstellung über die Bildung der β-Trichloracetylacrylsäure noch anschaulicher und man sieht dann deutlich, dafs nicht nur das Kohlenstoffskelet der β-Trichloracetylacrylsäure im Monochlorchinon schon enthalten ist, sondern dafs beide Substanzen den gemeinschaftlichen Theil :



$$=\underset{(5)}{CCl}-\underset{(4)}{CO}-\underset{(3)}{CH}=\underset{(2)}{CH}-\underset{(1)}{CO}-$$

enthalten.

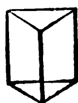
Dabei ist weiter bemerkenswerth, dafs diese Anschauung über die Bildung der β-Trichloracetylacrylsäure die einzige ist, die sich durch eine einfache Formelgleichung ausdrücken läfst. Man hat nämlich :

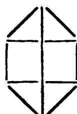


$$C_6H_3ClO_2 + 2\,ClO_2H = C_5H_3Cl_3O_3 + CO_3H_2\ (= CO_2 + H_2O).$$

Versucht man, andererseits, sich von der Bildung der β-Tri-

chloracetylacrylsäure mit Zugrundlegung derjenigen Ansicht über die Constitution des Benzols, welche durch die sogenannte Prismenformel:





ausgedrückt zu werden pflegt, Rechenschaft zu geben, so stöfst man zwar nicht auf unüberwindliche Schwierigkeiten aber doch auf unverkennbare Unwahrscheinlichkeiten. Man mufs dann zunächst annehmen, es würden 5 einfache Kohlenstoffbindungen gelöst. Drei durch Abspaltung des sich loslösenden und dann austretenden Kohlenstoffatoms, was natürlich nicht auffallend erscheinen kann; zwei weitere aber gerade in der Weise, dafs eine normale Kohlenstoffkette entsteht, sowie sie in der β-Trichloracetylacrylsäure enthalten ist. Man mufs zudem die gewifs sehr unwahrscheinliche Annahme machen, es werde aus einer einfachen eine sogenannte doppelte Kohlenstoffbindung erzeugt, unter Bedingungen, unter welchen weit eher die Lösung einer etwa vorhandenen doppelten Bindung erwartet werden sollte.

Wir sind bei alledem weit davon entfernt behaupten zu wollen, die Bildung der β-Trichloracetylacrylsäure *beweise* die Richtigkeit der von dem Einen von uns vor Jahren ausgesprochenen Ansicht über die Constitution des Benzols, aber wir glauben, dafs sie bei Annahme dieser Ansicht sich weit leichter deuten lasse als bei Zugrundelegung irgend einer anderen Benzolformel.

Bonn, 20. März 1884.

Mittheilungen aus dem chemischen Universitätslaboratorium zu Jena.

(Eingelaufen den 3. Februar 1884.)

XV. Ueber einige Abkömmlinge der Isäthionsäure (Monhydroxyläthansulfonsäure);

von Dr. *Richard Hübner.*

Die Isäthionsäure als eine Oxysäure enthält bekanntlich ein saures und ein alkoholisches Hydroxyl; ich stellte mir die Aufgabe das Verhalten beider Hydroxyle in dieser Säure näher zu studiren.

Die zu den Versuchen verwandte Isäthionsäure stellte ich durch Einwirkung von Schwefelsäureanhydrid auf wasserfreien Aether dar. Dabei bemerkte ich sehr bald, dafs die Ausbeute an Isäthionsäure nicht nur von der bei der Einwirkung innegehaltenen Temperatur, sondern auch von der relativen Menge der aufeinander wirkenden Substanzen wesentlich abhängig sei, so dafs es mir nöthig erschien, die Einwirkung des Schwefelsäureanhydrids auf den Aethyläther genauer zu untersuchen, als dies bisher geschehen war.

I. Darstellung der Isäthionsäure.

1) *Einwirkung von Schwefelsäureanhydrid auf wasserfreien Aethyläther.*

Es ist bekannt, dafs beim Vermischen des durch Einwirkung von Schwefelsäureanhydrid auf Aethyläther bis zum Auftreten von starkem Geruch nach schwefliger Säure entstandenen Products mit Wasser zwei Flüssigkeitsschichten, nämlich eine farblose wässerige und eine braune ätherische, erhalten werden; die letztere sinkt zu Boden, falls nicht noch erhebliche Mengen von unverändertem Aether vorhanden sind.

Dafs die wässerige Lösung vorzugsweise Aethionsäure enthält, die beim Kochen in Isäthionsäure übergeht, ist ebenfalls eine unbestrittene Thatsache, dagegen herrscht keine völlige Klarheit über die Zusammensetzung der ätherischen Schicht. Wetherill*) erklärt diese ätherische Schicht für reinen neutralen Schwefelsäureäther, trotzdem er in den Zersetzungsproducten derselben durch Kochen mit Wasser Methion- und Isäthionsäure findet. Erlenmeyer**), der nicht annehmen kann, dafs durch Wechselwirkung von Schwefelsäureäthyläther und Wasser Isäthionsäure gebildet wird, kommt zu dem Schlufs, dafs entweder Wetherill nicht lange genug resp. in zu verdünnter Lösung gekocht hat, oder dafs das Product der Einwirkung von Schwefelsäureanhydrid auf Aethyläther neben neutralem Schwefelsäureäthyläther bald gröfsere, bald kleinere Quantitäten Isäthionsäureäther enthalten könne; Methionsäure dagegen fand er nicht.

Um die Frage nach der Zusammensetzung dieser ätherischen Schicht zu entscheiden, verfuhr ich folgendermafsen: Dieselbe wurde durch Abheben von der wässerigen Lösung getrennt und diese letztere noch mehrmals mit Aether ausgeschüttelt. Die vereinigten ätherischen Auszüge wurden gut absitzen gelassen, dann mit der übrigen abgeschiedenen Aethermenge vereinigt und der Aethyläther durch Destillation aus dem Wasserbad entfernt. Der verbliebene Rückstand stellte eine bräunlich gefärbte, sauer reagirende Flüssigkeit dar, mit der ich folgende Versuche anstellte:

Mit einem geringen Quantum wurde ein Destillationsversuch gemacht. Anfangs destillirte Aethyläther, der im Wasserbad nicht ganz entfernt worden war, dann stieg die Temperatur rasch auf etwa 180°, die Flüssigkeit schwärzte

*) Diese Annalen **66**, 117.

) Daselbst **162, 379.

sich, und unter lebhaftem Aufschäumen, wobei schweflige Säure und Aethylengas sich entwickelten, fiel die Temperatur ebenso schnell auf 145 bis 140° und der Rückstand im Kölbchen wurde fest. Nur wenige Tropfen eines farblosen, angenehm riechenden Destillats waren auf diese Weise erhalten worden.

Da möglicherweise die in der fraglichen Substanz vorhandene freie Säure die Ursache der so schnell eintretenden Zersetzung sein konnte, schüttelte ich das ganze Material mit verdünnter wässeriger Lösung von Natriumcarbonat im Ueberschufs und zog mit Aether aus.

a) *Untersuchung der freien Säure.*

Die durch Schütteln mit einer Lösung von überschüssigem Natriumcarbonat erhaltene Natriumsalzlösung wurde *genau* mit verdünnter Schwefelsäure neutralisirt und durch Abdampfen zur staubigen Trockne gebracht. Das erhaltene Salz wurde behufs Abscheidung der Säure mit der für Bildung von saurem Natriumsulfat berechneten Menge destillirter Schwefelsäure angerieben und, mit Alkohol übergossen, einige Tage stehen gelassen.

Die alkoholische Lösung wurde durch Filtration von dem sauren Natriumsulfat getrennt, mit Wasser verdünnt, mit Baryumcarbonat im Ueberschufs versetzt und heifs filtrirt.

Aus dem stark eingedampften Filtrat schieden sich beim Stehen über Schwefelsäure blättrige Krystalle aus, in denen der Wasser- und Baryumgehalt bestimmt werden sollte. Die erstere Bestimmung konnte nicht ausgeführt werden, da das Salz, bei 100° getrocknet, bereits schwarz geworden war, die letztere hingegen gab folgendes Resultat :

0,3285 g angewandte Substanz gaben 0,1785 $BaSO_4$, entspr. 31,9 pC. Ba.

Das in Wasser aufserordentlich leicht und auch in wasser-

haltigem Alkohol leicht lösliche Salz wurde nun aus wässerigem Alkohol umkrystallisirt und in demselben Wasser, Baryum und Schwefel bestimmt.

Die Krystallform wie die Löslichkeitsverhältnisse deuteten auf äthylschwefelsaures Baryum.

	Berechnet für $(SO_4C_2H_5)_2Ba + 2H_2O$	Gefunden
Ba	32,4	31,6
S	15,1	15,7
H_2O	8,5	8,7.

Das Salz wurde nun nochmals in wenig Wasser gelöst und über Schwefelsäure krystallisiren gelassen. Auf diese Weise wurde es in grofsen farblosen Tafeln erhalten, deren Analyse folgendes Resultat gab :

	Berechnet für $(SO_4C_2H_5)_2Ba + 2H_2O$	Gefunden
Ba	32,4	31,9
S	15,1	14,7
H_2O	8,5	8,8.

Das Salz verlor schon über Schwefelsäure sein ganzes Krystallwasser ohne Zersetzung.

Die freie Säure, die in der Substanz enthalten war, war demnach *Aethylschwefelsäure*.

b) *Untersuchung des neutralen Products.*

1) *Destillat.* — Das ganze Quantum der entwässerten und durch Destillation aus dem Wasserbad, schliefslich durch längeres Stehen über Schwefelsäure vom überschüssigen Aethyläther befreiten Substanz wurde aus einem Destillirkölbchen mit vorgelegtem Kühler der Destillation unterworfen und zwar wieder mit demselben Erfolge wie früher. Die beiden bei etwa 180 und 145° übergegangenen Flüssigkeitsmengen wurden vereinigt und rectificirt, dabei ungefähr eben so viel wie bei der ersten Destillation bei 180° Siedendes erhalten,

dann begann wieder die Zersetzung unter Schwefligsäureentwicklung, ohne dafs noch Flüssigkeit destillirte.

Das sauer reagirende Destillat wurde nun mit einer Lösung von Natriumcarbonat unter Zusatz von Aether geschüttelt, die ätherische Lösung abgehoben, mit Wasser gewaschen, vollständig entwässert und im Wasserbad vom Aether befreit. Es hinterblieb ein farbloser Rückstand, welcher längere Zeit bis zum constanten Gewicht über Schwefelsäure gestellt wurde.

Danach wurde diese Flüssigkeit mit überschüssigem Barytwasser im geschlossenen Rohr bei 100° zersetzt, der Inhalt des Rohres in ein Becherglas entleert, zur Entfernung des überschüssigen Baryumhydroxyds Kohlensäure eingeleitet und filtrirt.

Den Filterrückstand übergofs ich mit Salzsäure, wusch aus und bestimmte das dabei zurückbleibende Baryumsulfat quantitativ.

2,483 g Substanz gaben 0,448 $BaSO_4$, entspr. 0,62 pC. SO_3.

Das Filtrat wurde im Wasserbad zur Trockne abgedampft, der Rückstand in wenig Wasser gelöst, nochmals filtrirt und diese Lösung über Schwefelsäure zur Krystallisation gebracht.

Es krystallisirte ein Salz in grofsen farblosen Tafeln, das in Wasser sowohl als in wasserhaltigem Alkohol leicht löslich war, wie das bei dem vorigen Versuche erhaltene, und deshalb für äthylschwefelsaures Baryum gehalten werden mufste.

	Berechnet für $(SO_4C_2H_5)_2Ba + 2H_2O$	Gefunden
Ba	32,4	32,0
S	15,1	14,8
H_2O	8,5	8,3.

Das Destillat bestand demnach aus neutralem *Schwefelsäureäthyläther.*

2) *Destillationsrückstand.* — Der bei der Destillation des entsäuerten rohen Aethers gebliebene, viel freie Schwefel-

säure enthaltende schwarze Rückstand wurde mit viel Wasser aufgenommen, mit Baryumcarbonat im Ueberschufs versetzt, zum Sieden erhitzt und siedend heifs filtrirt.

Bei dem Erkalten des Filtrats schieden sich aus demselben seideglänzende schuppenförmige Krystalle aus, die, an der Luft getrocknet, folgende Zusammensetzung zeigten :

Die Krystalle erlitten bei 100° im Luftbad keinen Verlust, dagegen bis 150° erhitzt, einen solchen von 10,3 pC.

0,3115 g Substanz hinterliefsen beim Glühen 0,2085 $BaSO_4$.

Unter Berücksichtigung der oben erwähnten physikalischen Eigenschaften und der Schwerlöslichkeit in Wasser konnte demnach das vorliegende Salz kein anderes als methionsaures Baryum sein.

	Berechnet für $CH_2(SO_3)_2Ba + 2H_2O$	Gefunden
Ba	39,4	39,3
H_2O	10,4	10,3.

Nach dem Eindampfen der Mutterlauge auf etwa die Hälfte wurde noch mehr von diesem Salz gewonnen, dann aber bedurfte es starken Eindampfens, bis wieder Krystalle sich ausschieden. Nicht nur die Leichtlöslichkeit dieser neuen Krystalle in Wasser, sondern auch der Umstand, dafs das zuerst aus derselben Mutterlauge krystallisirte Salz als methionsaures Baryum erkannt war, berechtigten zu dem Schlusse, dafs hier isäthionsaures Salz vorläge.

Die Analyse desselben ergab :

0,32175 g im Luftbad bei 100° getrocknetes Salz, mit Natriumcarbonat und Salpeter geschmolzen, die Schmelze mit siedend heifsem Wasser aufgenommen und filtrirt, gaben aus dem zurückbleibenden Baryumcarbonat 0,1968 $BaSO_4$, entspr. 35,9 pC. Ba. Das Filtrat, mit Salzsäure übersättigt und mit Baryumchlorid gefällt, lieferte 0,39915 $BaSO_4$, entspr. 17 pC. S.

	Berechnet für $(C_2H_4OHSO_3)_2Ba$	Gefunden
Ba	35,4	35,9
S	16,5	17,0.

Aus diesem Resultat schlofs ich, dafs das vorliegende Salz nicht reines isäthionsaures Baryum sei und sich die zu hoch gefundenen Zahlen möglicherweise aus einem Gehalt desselben an äthionsaurem Salz erklären.

Eine in dieser Annahme angestellte Berechnung ergab, dafs die gefundenen Zahlen einem Salze entsprechen würden, das aus etwa 85 pC. isäthionsaurem und 15 pC. äthionsaurem Salz besteht.

Infolge dessen wurde das noch vorhandene Salz anhaltend mit Wasser gekocht, wobei sich in der That Baryumsulfat abschied, die freie Säure mit Baryumcarbonat gesättigt, filtrirt und das Filtrat zur Trockne abgedampft.

0,29525 g bei 100° im Luftbad getrocknete Substanz ergaben, wie oben behandelt, aus dem abgeschiedenen Baryumcarbonat 0,17875 $BaSO_4$, entspr. 35,6 pC. Ba und aus dem mit Salzsäure übersättigten und mit Baryumchlorid gefällten Filtrat 0,3482 $BaSO_4$, entspr. 16,2 pC. S.

	Berechnet für $(C_2H_4OHSO_3)_2Ba$	Gefunden
Ba	35,4	35,6
S	16,5	16,2.

Da nun, wie diese Erfahrungen zeigten, die Umsetzung der Aethion- in Isäthionsäure als Baryumsalz schwer vor sich geht und noch 0,6 g Substanz zu Gebote standen, löste ich diese wieder auf, fällte das Baryum genau mit sehr verdünnter Schwefelsäure aus, filtrirte und kochte die *freien* Säuren mit Wasser.

Das jetzt durch Uebersättigen mit Baryumcarbonat u. s. w. erhaltene Salz zeigte folgende Zusammensetzung :

0,3166 g bei 100° getrocknete Substanz waren vollkommen weifs geblieben, während die früheren Salze beim Erhitzen stets mehr oder weniger grau geworden waren, und lieferten, wie oben behandelt, einerseits 0,1889 $BaSO_4$, entspr. 35,1 pC. Ba; andererseits 0,3764 $BaSO_4$, entspr. 16,3 pC. S.

	Berechnet für $(C_2H_4OHSO_3)_2Ba$	Gefunden
Ba	35,4	35,1
S	16,5	16,3.

Hieraus folgt die Richtigkeit der obigen Annahme, dafs das ursprünglich erhaltene Salz aus *isäthion- und äthionsaurem Baryum* bestand.

Es erübrigt noch, zu erwähnen, dafs die zur Trockne eingedampfte ursprüngliche Mutterlauge einen Salzrückstand gab, welcher mit Wasser wieder aufgenommen, eine bedeutende Menge Baryumsulfat hinterliefs, während die Lösung stark sauer reagirte. Diese wurde anhaltend gekocht, mit Baryumcarbonat gesättigt und so ein Salz erhalten, das bei der Analyse sich als *isäthionsaures* Baryum erwies. Diese Beobachtungen beweisen, dafs in der Mutterlauge das bei Weitem leichter lösliche äthionsaure Baryum in gröfserer Menge vorhanden gewesen ist.

3) *Zersetzung der ätherischen Schicht durch Wasser.* — Die von einer neuen Darstellung herrührende Aethermenge konnte durch wiederholtes, rasch aufeinander folgendes Waschen mit Wasser ohne Anwendung von Alkalicarbonat vollständig entsäuert werden.

Die Parthien von Wasser, welche sich nach dem Abheben desselben noch auf der Oberfläche des Aethers angesammelt hatten, wurden mit Streifen von Filtrirpapier aufgesaugt und die verbleibende Flüssigkeit durch mehrfaches Umgiefsen in grofse trockene Bechergläser von den letzten Resten Wasser, welche an der Glaswand hängen blieben, rasch und völlig befreit. Die sogleich über Schwefelsäure unter die Luftpumpe gebrachte klare Aethermenge reagirte auch jetzt noch vollkommen neutral.

94 g dieses trockenen neutralen Aethers erwärmte ich am Rückflufskühler mit der fünffachen Menge Wasser bis zur vollständigen Lösung, kochte diese dann noch in einer Schale etwa eine halbe Stunde lang, übersättigte mit Baryumcarbonat, filtrirte, wusch den Filterrückstand aus und dampfte das Filtrat zur Krystallisation ab.

Zuerst krystallisirte methionsaures Baryum; daher wurde so oft stückweise eingedampft, bis keine Krystalle von diesem Salz mehr gewonnen wurden, und darauf die Mutterlauge auf dem Wasserbad und schliefslich im Luftbad bei 100° getrocknet.

Andererseits behandelte ich den Filterrückstand mit Salzsäure zur Entfernung des überschüssigen Baryumcarbonats, wusch aus und trocknete das rückständige Baryumsulfat auf einem gewogenen Filter bei 105°. Auf diese Weise wurden erhalten :

Methionsaures Baryum		5,9 g.
Isäthionsaures	„	33,9 g.
Schwefelsaures	„	94,1 g.

Da sich aber das als isäthionsaures aufgeführte Salz während des Trocknens bei 100° durch frei gewordene Schwefelsäure geschwärzt hatte und ich daraus schlofs, dafs ich den Aether entweder mit zu wenig Wasser oder nicht lange genug gekocht hatte, wiederholte ich denselben Versuch zugleich mit der Absicht, den bei der Zersetzung entstehenden Akohol quantitativ zu bestimmen.

100 g des Aethers wurden diesmal mit der zwölffachen Menge Wassers am Kühler nicht nur bis zur Lösung erwärmt, sondern danach noch eine halbe Stunde gekocht, darauf der Alkohol vollkommen abdestillirt, der Rückstand mit destillirtem Wasser auf etwa das fünfundzwanzigfache Volumen des angewandten Aethers gebracht, diese verdünnte Lösung unter sehr häufigem Ersatz des verdampften Wassers vier Stunden lang in lebhaftem Sieden erhalten, um alle Aethionsäure in Isäthionsäure überzuführen, und dann wie bei dem ersten Versuche verfahren.

Das 507 g betragende Destillat von wässerigem Alkohol besafs ein spec. Gewicht von 0,982 bei 15° (0,9829 bei 10°), entspr. 13,4 Vol.-pC. = 10,834 Gew.-pC. Alkohol. Mithin

waren in dem Destillat enthalten 54,928 g, rund 54,9 g Alkohol.

Ferner wurden erhalten :

Methionsaures Baryum		5,9 g.
Isäthionsaures „	(vollkommen weifs)	17,9 g.
Schwefelsaures „		134,6 g.

Die als methionsaures Baryum erhaltene Methionsäure mufste als Methionsäure*äther* in dem ätherischen Rohproduct enthalten gewesen sein, während die durch das erhaltene isäthionsaure Baryum repräsentirte Isäthionsäure höchst wahrscheinlich ihrer ganzen Menge nach als *Aethionsäure*äther in demselben vorhanden war.

Mit dieser Annahme stehen auch die bei der Zersetzung des Aethers mit Wasser gefundenen Alkohol- und Schwefelsäuremengen im Einklang, wie die nachfolgende Berechnung zeigt :

5,9 g methionsaures Baryum entsprechen 3,94 g Methionsäureäthyläther, resp. 1,56 g Alkohol;

17,9 g isäthionsaures Baryum entsprechen 12,05 g *Aethionsäure*äthyläther, resp. 4,23 g Alkohol;

zusammen also 5,79 g Alkohol.

Diese Alkoholmenge ist von der gefundenen Gesammtmenge in Abzug zu bringen, um diejenige zu erhalten, welche aus dem neutralen Schwefelsäureäther entstanden sein mufs.

54,9 — 5,79 = 49,11 g Alkohol entsprechen 82,2 g neutralem Schwefelsäureäthyläther.

Demnach ist der fragliche Aether in nachstehender Weise zusammengesetzt gewesen :

Methionsäureäthyläther	3,94 g	entspr.	4 pC.
Aethionsäureäthyläther	12,05 g	„	12,3 pC.
Neutraler Schwefelsäureäthyläther	82,2 g	„	83,7 pC.
			100,0

Diese Zahlen werden durch die Menge des gefundenen Baryumsulfats (134,6 g) bestätigt. Bringen wir von derselben 10,71 g in Abzug, welche der bei der Umwandlung von

12,05 g Aethionsäureester in Isäthionsäure freiwerdenden Schwefelsäure entsprechen, so berechnen sich aus dem Rest (123,89 g):

Neutraler Schwefelsäureäthyläther 81,9 g.

Nach diesen Resultaten mufs man annehmen, dafs das *erste* Product der *Einwirkung von Schwefelsäureanhydrid auf Aethyläther* nur *Schwefelsäureäther* ist und dafs die relativ geringen Mengen von Methion- und Aethionsäureäther, welche gefunden wurden, ihre Entstehung der weiteren Einwirkung von Schwefelsäureanhydrid auf den erst entstandenen Schwefelsäureäther verdanken, wie im Folgenden nachgewiesen wird.

2) *Einwirkung von Schwefelsäureanhydrid auf neutralen Schwefelsäureäthyläther.*

Zu 100 g dieses trockenen, rohen, neutralen Aethers, der sich in einem mit Schnee umgebenen Kolben befand, wurden 88 g Schwefelsäureanhydrid geleitet und die syrupdicke Flüssigkeit in etwa die zehnfache Menge Wasser gegossen.

10 g unveränderten Aethers schieden sich am Boden des Gefäfses ab. Mit der wässerigen Lösung wurde, wie oben angegeben, verfahren, also auf das etwa 25 fache Volumen verdünnt und vier Stunden lang in lebhaftem Sieden erhalten, dann mit Baryumcarbonat neutralisirt u. s. w.

Das aus dem Filtrat auskrystallisirte methionsaure Baryum betrug 5,4 g, die durch Abdampfen der Mutterlauge im *Wasserbad* erhaltene Salzmenge betrug 128,8 g.

Da die letztere bei dem Versuche, sie bei 100° im Luftbad weiter zu trocknen, wieder grau wurde, also trotz Kochens der freien Säuren in starker Verdünnung doch noch zersetzbare Sulfosäuren enthalten mufste, so wurde das Salz nochmals mit Schwefelsäure zersetzt und die freien Säuren

abermals mit Wasser gekocht, dabei aber auf etwa entstehenden Alkohol Rücksicht genommen.

Es wurden erhalten :

1. Bei der Zersetzung der ganzen Salzmenge mit Schwefelsäure . .	74,8 g Baryumsulfat.
2. Bei dem Kochen der wieder ausgeschiedenen Säuren mit Wasser (das Destillat betrug 413 g und hatte bei 15° ein spec. Gewicht von 0,997 = 1,6 Gew.-pC.) . .	6,6 g Alkohol.
3. Nach dem Sättigen des Destillationsrückstandes mit Baryumcarbonat	17,1 g Baryumsulfat. 94,9 g isäthions. Baryum.

Aus diesen Mengenverhältnissen ergiebt sich die Anwesenheit von Aethylschwefelsäure.

Aus den erhaltenen 6,6 g Alkohol berechnen sich nämlich . .	27,7 g äthylschwefels. Baryum,
aus den nach dem Kochen der freien Säuren erhaltenen 17,1 g Baryumsulfat . . .	28,4 g „ „

also nahezu gleiche Mengen.

Wäre das angewandte Salz ganz trocken gewesen, so hätte die bei der Zersetzung desselben mit Schwefelsäure erhaltene Menge Baryumsulfat 77,5 g anstatt 74,8 g betragen müssen. Diese Differenz dürfte sich durch den Wassergehalt des äthylschwefelsauren Baryums erklären. Zieht man die zweite Menge (17,1 g) Baryumsulfat von der ersten (74,8 g) ab, so bleiben 57,7 g, aus denen sich 95,8 g isäthionsaures Baryum berechnen, während 94,9 g erhalten wurde.

Die durch das erhaltene Gesammtbaryumsulfat (230,2 + 17,1 = 247,3 g) repräsentirte Schwefelsäure konnte nur aus Aethionsäure und Aethylschwefelsäure stammen. Aus dem erhaltenen isäthionsauren Baryum berechnet sich die Isäthionsäure und läfst sich die ihr entsprechende Aethionsäure finden, während sich aus dieser wieder die Schwefelsäure, welche bei ihrer Zersetzung mit Wasser entsteht, sowie die der letzteren entsprechende Baryumsulfatmenge berechnen

läfst. Zieht man daher von der Gesammtmenge des erhaltenen Baryumsulfats diejenige Menge ab, welche bei der Bildung der Isäthionsäure aus Aethionsäure entstandenen Schwefelsäure entspricht, so mufs die dem übrigbleibenden Baryumsulfat entsprechende Menge Schwefelsäure der Aethylschwefelsäure angehört haben.

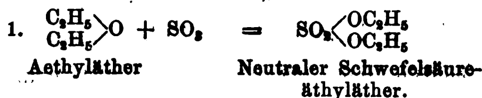
Danach berechnen sich aus 94,9 g isäthionsaurem Baryum 61,8 g Isäthionsäure, entspr. 101,4 g Aethionsäure, entspr. 92,1 g Carbylsulfat, entspr. 114 g Baryumsulfat.

247,3 g	—	114,0 g	=	133,3 g
Gesammtbaryumsulfat		Auf die Isäthionsäure berechnetes Baryumsulfat		Auf die Aethylschwefelsäure kommendes Baryumsulfat.

133,3 g Baryumsulfat entsprechen 72,0 g Aethylschwefelsäure. Somit sind aus den 90 g, welche von den zu dem Versuche angewandten 100 g Schwefelsäureäther zersetzt wurden, und 88 g Schwefelsäureanhydrid entstanden :

72 g *Aethylschwefelsäure* und
so viel *Carbylsulfat* oder zum Theil diesem äquivalente Mengen *Aethionsäure*, als 61,8 g Isäthionsäure entspricht.

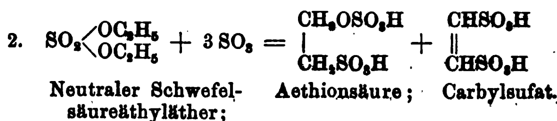
Die Einwirkung von Schwefelsäureanhydrid auf wasserfreien Aethyläther geht, wie oben nachgewiesen ist, zunächst vor sich nach der Gleichung :



$$1.\quad \begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\!>\!O + SO_3 = SO_2\!<\!\begin{matrix}OC_2H_5\\OC_2H_5\end{matrix}$$

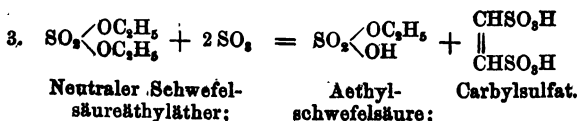
Aethyläther — Neutraler Schwefelsäureäthyläther.

Die weitere Einwirkung des Schwefelsäureanhydrids auf den so gebildeten Schwefelsäureäthyläther kann nach den beiden folgenden Gleichungen verlaufen :



$$2.\quad SO_2\!<\!\begin{matrix}OC_2H_5\\OC_2H_5\end{matrix} + 3\,SO_3 = \begin{matrix}CH_2OSO_3H\\|\\CH_2SO_3H\end{matrix} + \begin{matrix}CHSO_3H\\\|\\CHSO_3H\end{matrix}$$

Neutraler Schwefelsäureäthyläther; — Aethionsäure; — Carbylsufat.

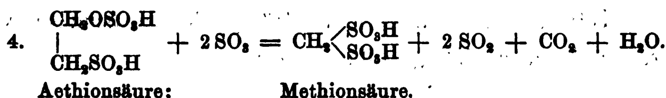


$$3.\quad SO_2\!<\!\begin{matrix}OC_2H_5\\OC_2H_5\end{matrix} + 2\,SO_3 = SO_2\!<\!\begin{matrix}OC_2H_5\\OH\end{matrix} + \begin{matrix}CHSO_3H\\\|\\CHSO_3H\end{matrix}$$

Neutraler Schwefelsäureäthyläther; — Aethylschwefelsäure; — Carbylsulfat.

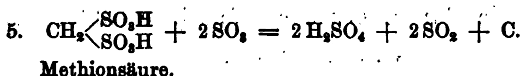
Dafs durch hinzutretende Luftfeuchtigkeit aus Carbylsulfat auch Aethionsäure gebildet werden wird, unterliegt keinem Zweifel. Vielleicht verdankt die letztere Säure nur *dieser* Einwirkung ihre Entstehung und es verläuft der Procefs im Wesentlichen nach Gleichung 3.

Nimmt man das an, so hätte auf 72 g Aethylschwefelsäure wenigstens so viel Carbylsulfat resp. Aethionsäure entstehen müssen, als *71,8* g Isäthionsäure entspricht. Dafs die *erhaltene* Menge derselben nur 61,8 g Isäthionsäure entsprach, erklärt sich daraus, dafs die auf die eine oder andere Weise entstandene *Aethionsäure* durch Schwefelsäureanhydrid nach den folgenden Gleichungen in Methionsäure resp. unter Abscheidung von Kohle weiter zersetzt wurde :



$$4.\quad \begin{matrix} CH_2OSO_3H \\ | \\ CH_2SO_3H \end{matrix} + 2\,SO_3 = CH_2{<}\begin{matrix} SO_3H \\ SO_3H \end{matrix} + 2\,SO_2 + CO_2 + H_2O.$$

Aethionsäure; Methionsäure.



$$5.\quad CH_2{<}\begin{matrix} SO_3H \\ SO_3H \end{matrix} + 2\,SO_3 = 2\,H_2SO_4 + 2\,SO_2 + C.$$

Methionsäure.

Um bei der *Darstellung* der Isäthionsäure die zu weit gehende Zersetzung und damit verbundenen Verlust möglichst zu vermeiden, verfährt man, wie Vorhergehendes lehrt, am besten folgendermafsen : Zu dem auf 0° abgekühlten Aether leitet man etwas mehr als das gleiche Gewicht Schwefelsäureanhydrid, wobei man aber den Kolben mit dem Aether fortwährend drehen mufs, um stets gleichförmige Mischung zu erzielen und Erwärmung zu vermeiden. Alsdann vermischt man eine Probe mit Wasser, um zu beobachten, ob die ätherische Schicht sich am Boden ansammelt. Geschieht das, so kann man annehmen, dafs kein unveränderter Aethyläther mehr vorhanden ist. Man giefst nun in viel Wasser aus, sammelt den gebildeten Schwefelsäureäther, dessen spec. Gew. ich = 1,2215 fand, wäscht ihn oft und rasch mit Wasser bis zur neutralen Reaction, trocknet ihn schnell über Schwefel-

säure im Vacuum und läfst auf den so gereinigten Ester wieder Anhydrid wirken. Das dem angewandten Schwefelsäureäther gleiche Gewicht von Anhydrid genügt, um denselben vollständig zu zersetzen.

Nach diesem Verfahren wurden zu 1300 g Aethyläther 1500 g Schwefelsäureanhydrid geleitet und nach dem Versetzen mit Wasser 600 g Schwefelsäureäther erhalten.

Die wässerige Flüssigkeit lieferte nach längerem Kochen und Sättigen mit Baryumcarbonat 525,6 g Baryumsalz, entspr. 339,5 g Isäthionsäure. Nun gaben aber 90 g von dem entstandenen Aether, weiter mit Schwefelsäureanhydrid behandelt, 61,8 g Isäthionsäure, mithin würden die hier erhaltenen 600 g noch 412 g Isäthionsäure gegeben haben.

1300 g Aethyläther und 2100 g Schwefelsäureanhydrid geben demnach 750 g Isäthionsäure.

II. Ueber die Monochloräthansulfonsäure (Chloräthylschwefelsäure).

Zunächst handelte es sich um die Darstellung des vollen Chlorids der Isäthionsäure, $\begin{matrix} CH_2Cl \\ | \\ CH_2SO_2Cl \end{matrix}$, von dem ich auszugehen beabsichtigte.

Dieses Chlorid der Isäthionsäure hat Kolbe bei Gelegenheit seiner Arbeit „Ueber die chemische Constitution und künstliche Bildung des Taurins" *) durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf isäthionsaures Kali dargestellt und Chloräthylschwefelsäurechlorid genannt. Ich will dasselbe hier mit dem, wie mir scheint, correctesten Namen „Chloräthansulfochlorid" bezeichnen **).

Nach dieser Darstellungsweise liefs ich als Vorversuch auf

*) Ann. Chem. 122, 38.

**) Nach Analogie mit Benzolsulfosäure u. s. w.

1 Mgt. bei 105° getrocknetes Kaliumsalz 2 Mgt. vollkommen trockenes Phosphorpentachlorid einwirken.

Ich erhielt so neben Phosphoroxychlorid das von Kolbe beschriebene, bei 200° siedende, anfangs farblose, sich aber bei ungenügendem Verschlufs bald röthlich färbende, die Augen stark zu Thränen reizende Dichlorid.

Neben dieser Darstellungsweise versuchte ich auch, dasselbe durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf freie Isäthionsäure zu gewinnen. Da die Isäthionsäure aber stark hygroskopisch ist und, wie sich gezeigt hat, über Schwefelsäure nicht vollständig entwässert werden kann, längere Zeit im Wasserbad erwärmt sich aber allmählich zersetzt, also auch dadurch nicht entwässert werden kann, braucht man weit mehr Phosphorpentachlorid als dem Verhältnifs von 2 Mgt. auf 1 Mgt. Säure entspricht, um die vollständige Chlorirung zu erreichen und erhält nur zwei Drittel von der Ausbeute, die die erste Darstellungsweise ergiebt. Demnach ist die Bereitung desselben durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf das Kalium- oder Natriumsalz vorzuziehen.

Wie Kolbe gezeigt hat, geht dieses Dichlorid der Isäthionsäure durch Kochen mit Wasser unter Bildung von Salzsäure in Chloräthansulfonsäure über. Da von Kolbe aber nur das Silbersalz dieser Säure näher untersucht worden ist, habe ich noch andere Salze dargestellt und analysirt.

Salze der Monochloräthansulfonsäure.

Baryumsalz. — Chloräthansulfochlorid wurde mit Wasser bis zur vollständigen Auflösung erwärmt, die Lösung auf dem Wasserbad eingedampft und die zurückbleibende ölartige Säure längere Zeit bis zur vollkommenen Entfernung von Salzsäure im Wasserbad erhitzt. Durch Uebersättigen der wieder in Wasser gelösten Säure mit Baryumcarbonat, Filtriren, Eindampfen und Stehenlassen über Schwefelsäure wurde

das Baryumsalz erhalten. Dasselbe ist in Wasser leicht löslich und krystallisirt in monoklinen Tafeln.

0,41125 g lufttrocken verloren bei 100° im Luftbad 0,0174 g.
0,2975 g „ gaben 0,16275 $BaSO_4$.

	Berechnet für $(C_2H_4ClSO_3)_2Ba + H_2O$	Gefunden
Ba	31,0	30,7
H_2O	4,1	4,2.

Das trockene Salz kann ohne Zersetzung bis auf 150° erhitzt werden.

Bleisalz. — Dasselbe wurde analog dem Baryumsalz dargestellt. Besonders zu bemerken ist, dafs das kalt vollkommen klare Filtrat sich beim Erhitzen durch Abscheidung von etwas Bleisulfat trübt. Nachdem die Flüssigkeit auf etwa den fünften Theil eingedampft war, wurde sie nochmals filtrirt und vollkommen klar wieder auf das Wasserbad gestellt. Da sich hierbei die Erscheinung des Trübwerdens wiederholte, dampfte ich die Lösung mit etwas fein vertheiltem Bleicarbonat weiter ab, filtrirte sie sodann und liefs sie über Schwefelsäure in der Kälte bis zur Krystallisation stehen.

Das Bleisalz bildet säulenförmige Krystalle.

0,4115 g lufttrockene Krystalle verloren bei 100° im Luftbad 0,0272 und gaben 0,2355 $PbSO_4$.

	Berechnet für $(C_2H_4ClSO_3)_2Pb + 2\,H_2O$	Gefunden
Pb	39,1	39,1
H_2O	6,8	6,6.

Ammoniumsalz. — Wird durch Sättigen der Säure, welche aus dem Bleisalz durch Schwefelwasserstoff, wie weiter unten angeführt wird, leicht rein dargestellt werden kann, mit Ammoniak erhalten. Die angewandte Säure wurde genau durch das berechnete Ammoniak neutralisirt.

Das Ammoniumsalz stellt grofse, farblose, in Wasser leicht lösliche monokline Säulen dar, welche kein Krystallwasser enthalten.

a) 0,421 g lufttrocken verloren über Schwefelsäure nur 0,007 hygroskopisches Wasser. Allmählich bis 150° im Luftbad erhitzt, zeigte es keine weitere Gewichtsabnahme.

b) Das durch Natronlauge aus dem Salz entwickelte Ammoniak wurde in titrirte Schwefelsäure geleitet und maſsanalytisch bestimmt. Diese Bestimmung ergab in 0,414 g lufttrockenem Salz 0,0472 NH_4.

	Berechnet für $C_2H_4ClSO_3 . NH_4$	Gefunden
NH_4	11,4	11,4.

Kupfersalz. — Durch Sättigen der Säure mit frisch gefälltem Cupricarbonat erhalten. Dasselbe krystallisirt in blaſsblauen monoklinen Tafeln.

0,3935 g lufttrocken erlitten über Schwefelsäure keinen Verlust, verloren dagegen, im Luftbad allmählich bis 140° erhitzt, 0,05225 g und lieferten 0,076 CuO.

	Berechnet für $(C_2H_4ClSO_3)_2Cu + 3\,H_2O$	Gefunden
Cu	15,7	15,4
H_2O	13,3	13,2.

Zinksalz. — Analog dem Kupfersalz erhalten krystallisirt dasselbe in groſsen, farblosen, scheinbar monoklinen Tafeln, die an feuchter Luft zerflieſsen.

0,437 g lufttrocken nahmen an feuchter Luft 0,0245 Wasser auf, in welchem sie theilweise zerflossen. Ueber Schwefelsäure ging dieses aufgenommene Wasser wieder fort und stellte sich das ursprüngliche Gewicht wieder her. Im Luftbad allmählich bis auf 140° erhitzt, verlor das Salz 0,0755 g; in Wasser gelöst und mit Natriumcarbonat gefällt lieferte es 0,0832 ZnO.

	Berechnet für $(C_2H_4ClSO_3)_2Zn + 4\,H_2O$	Gefunden
Zn	15,3	15,2
H_2O	17,0	17,3.

Zu bemerken ist noch, daſs das Salz, lange Zeit über Schwefelsäure gestellt, verwittert.

Natriumsalz. — Erhalten durch Umsetzung des Baryumsalzes mit der genau berechneten Menge Natriumsulfat.

Das Natriumsalz ist an feuchter Luft zerfliefslich und wie alle von mir dargestellten Salze dieser Säure aufserordentlich leicht in Wasser löslich. Es krystallisirt in feinen atlasglänzenden Täfelchen.

0,311 g als lufttrocken betrachtetes Salz nahmen an feuchter Luft um 0,0195 an Gewicht zu. Ueber Schwefelsäure getrocknet wurde das constant bleibende Gewicht zu 0,2985 g gefunden und der bis dahin eingetretene Verlust als hygroskopisches Wasser betrachtet. Der dann durch Trocknen bei 120° erhaltene Verlust, der durch weiteres Erhitzen nicht erhöht wurde, betrug 0,032 g.

Dieselbe Substanz (0,2985 g) lieferte 0,126 Na_2SO_4.

	Berechnet für $C_2H_4ClSO_3Na + H_2O$	Gefunden
Na	15,3	15,3
H_2O	10,0	10,7.

Kaliumsalz. — Durch Sättigen der verdünnten Säure mit Kaliumcarbonat erhalten, stellt es eine aus Aggregaten feiner nadelförmiger Krystalle bestehende, an der Luft nicht feucht werdende Masse dar. Es ist wasserfrei und sehr leicht in Wasser löslich.

Magnesiumsalz. — Analog dem Kaliumsalz dargestellt. Farblose, in Wasser sehr leicht lösliche, an der Luft feucht werdende Krystallmasse.

0,26725 g lufttrocken erlitten selbst nach zweitägigem Stehen über Schwefelsäure keinen Verlust, dagegen, im Luftbad auf 105° erhitzt, einen solchen von 0,05025 g. Bei weiterem Erhitzen bis auf 140° trat keine Gewichtsabnahme mehr ein.

	Berechnet für $(C_2H_4ClSO_3)_2Mg + 4\,H_2O$	Gefunden
H_2O	18,8	18,8.

Manganosalz. — Wie die beiden vorhergehenden Salze zu erhalten. Farblose, sehr leicht lösliche, an der Luft feucht werdende Kryställchen.

0,581 g lufttrocken verloren über Schwefelsäure bis zum constanten Gewicht 0,052 g. Durch Erhitzen auf 105° trat ein weiterer Verlust von 0,05 g ein, der durch weiteres Erhitzen auf 130° nicht erhöht wurde; sonach ist der Gesammtverlust 0,102 g.

	Berechnet für $(C_2H_4ClSO_3)_2Mn + 4\,H_2O$	Gefunden
H_2O	17,4	17,5.

Von den 4 Mgt. Krystallwasser verliert das Salz demnach 2 Mgt. über Schwefelsäure, die anderen beiden dagegen erst beim Erhitzen auf 105°.

Ferrosalz. — Dargestellt durch Umsetzung des Baryumsalzes mit der berechneten Menge reinen Ferrosulfats. Blafsgrüne kleine Krystalle.

0,55475 g als lufttrocken betrachtetes Salz verloren über Schwefelsäure 0,013 g, die als hygroskopisches Wasser angesehen werden können. Die verbleibenden 0,54175 g verloren beim Erhitzen im Luftbad auf 105° 0,092 g und bei 130° nichts mehr.

	Berechnet für $(C_2H_4ClSO_3)_2Fe + 4\,H_2O$	Gefunden
H_2O	17,3	17,0.

Calciumsalz. — Erhalten durch Sättigen der verdünnten Säure mit Calciumcarbonat. Farblose, leicht lösliche, an der Luft nicht feucht werdende, kleinkrystallinische Masse.

0,212 g lufttrocken verloren bei achttägigem Stehen über Schwefelsäure allmählich 0,0215 g. Durch Erhitzen im Luftbad von 105 bis 130° trat ein weiterer Verlust *nicht* ein.

	Berechnet für $(C_2H_4ClSO_3)_2Ca + 2\,H_2O$	Gefunden
H_2O	9,9	10,1.

Das Calciumsalz verliert also sein Krystallwasser vollständig über Schwefelsäure.

Monochloräthansulfonsäure. — Die bei der Darstellung des Bleisalzes von den ersten Krystallen abgegossene und mit Wasser verdünnte Mutterlauge wurde durch Schwefelwasserstoff zersetzt, filtrirt, das Filtrat eingedampft, längere Zeit über Schwefelsäure gestellt und so die reine freie Säure in Form eines aus farblosen Nadeln bestehenden Krystallbreis erhalten. Sie ist aufserordentlich leicht in Wasser löslich, sehr hygroskopisch und deshalb schwer zum Krystallisiren zu bringen.

III. Ueber die Bildung der Monoäthoxyläthansulfonsäure (Aetherisäthionsäure).

1) *Einwirkung von alkoholhaltigem Natriumalkoholat auf Chloräthansulfochlorid (Chloräthylschwefelsäurechlorid).*

In einem Kolben, verbunden mit einem umgekehrten Kühler, auf dessen oberes Ende behufs Abhalten von Feuchtigkeit ein Chlorcalciumrohr gesteckt war, wurde Natriumalkoholat aus 2,8 g Natrium und 28 g Alkohol dargestellt und zu diesem durch einen Tropftrichter 10 g des Dichlorids (entsprechend 2 Mgt. auf 1 Mgt.) fliefsen gelassen. Nach halbstündigem Kochen reagirte das Product nicht mehr alkalisch. Es wurde demselben daher noch Alkoholat, aus 0,5 g Natrium dargestellt, allmählich zugefügt und wieder gekocht.

Da aber die Masse auch jetzt noch nicht alkalisch reagirte, lag die Vermuthung nahe, dafs der gebildete Aether durch Alkoholat wieder zersetzt worden sei.

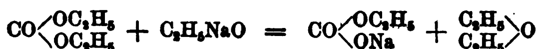
Um dies zu untersuchen, fügte ich noch Alkoholat, entsprechend 0,9 g Natrium, hinzu, so dafs also im Ganzen 3 Mgt. Alkoholat in Anwendung kamen, und kochte wieder im Wasserbad am umgekehrten Kühler.

Da jetzt alkalische Reaction vorhanden, also Alkoholat im Ueberschufs zugegen war, wurde mit Salzsäure, die mit absolutem Alkohol verdünnt war, genau neutralisirt, mehr absoluter Alkohol zugefügt, zum Sieden erhitzt und siedend heifs filtrirt.

Aus der alkoholischen Lösung schieden sich beim Erkalten fast weifse, atlasglänzende Schuppen aus.

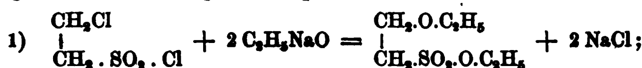
Nachdem der Alkohol aus dem Wasserbad abdestillirt war, wurde der Rückstand mit wenig kaltem Alkohol, um den Farbstoff gänzlich zu entfernen, geschüttelt, auf einem Filter gesammelt, zwischen Filtrirpapier ausgeprefst und über Schwefelsäure getrocknet.

Da nach Untersuchungen von Geuther*) : „über die Einwirkung von Natriumalkoholat auf die Aether einiger Kohlenstoffsäuren“, diese, wie z. B. der Kohlensäureäther, so zersetzt werden, dafs ätherkohlensaures Natrium und Aethyläther nach der Gleichung :

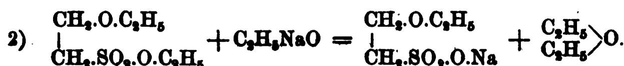


$$CO\left\langle{OC_2H_5 \atop OC_2H_5}\right. + C_2H_5NaO = CO\left\langle{OC_2H_5 \atop ONa}\right. + {C_2H_5 \atop C_2H_5}\!\!\!\left.\right\rangle O$$

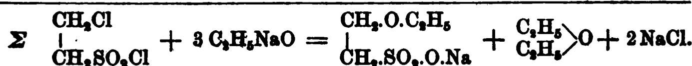
gebildet werden, war ich zu der Annahme berechtigt, dafs auch in dem vorliegenden Fall die Umsetzung analog nach folgenden Gleichungen stattgefunden hatte :



$$1)\quad {CH_2Cl \atop {| \atop CH_2\,.\,SO_2\,.\,Cl}} + 2\,C_2H_5NaO = {CH_2.O.C_2H_5 \atop {| \atop CH_2.SO_2.O.C_2H_5}} + 2\,NaCl;$$



$$2)\quad {CH_2.O.C_2H_5 \atop {| \atop CH_2.SO_2.O.C_2H_5}} + C_2H_5NaO = {CH_2.O.C_2H_5 \atop {| \atop CH_2.SO_2.O.Na}} + {C_2H_5 \atop C_2H_5}\!\!\!\left.\right\rangle O.$$



$$\Sigma\quad {CH_2Cl \atop {| \atop CH_2SO_2Cl}} + 3\,C_2H_5NaO = {CH_2.O.C_2H_5 \atop {| \atop CH_2.SO_2.O.Na}} + {C_2H_5 \atop C_2H_5}\!\!\!\left.\right\rangle O + 2\,NaCl.$$

Die Annahme, dafs äthoxyläthansulfonsaures oder ätherisäthionsaures Natrium entstanden sei, fand in der That durch die nachstehenden analytischen Resultate ihre Bestätigung.

a) 0,246 g bei 120° getrocknet gaben 0,2445 CO_2 und 0,12025 H_2O.

b) 0,2875 g „ „ „ „ 0,1145 Na_2SO_4.

c) 0,258 g „ „ „ „ 0,33625 $BaSO_4$.

	Berechnet für $C_2H_5O\,.\,C_2H_4\,.\,SO_3Na$	Gefunden
C_4	27,3	27,1
H_9	5,1	5,4
S	18,2	17,9
O_4	36,3	—
Na	13,1	12,9
	100,0.	

Das auf diese Weise dargestellte, in farblosen Blättchen erhaltene ätherisäthionsaure Natrium ist bei 140° vollkommen beständig, sehr leicht in Wasser und leicht in siedendem Alkohol löslich.

*) Jenaische Zeitschrift f. Med. u. Naturw. 4, 241.

Ein Theil desselben löst sich bei 15° in 37 Th. absoluten Alkohols.

2) Einwirkung von trockenem Natriumalkoholat auf Chloräthansulfochlorid.

Mit Rücksicht auf die durch den vorigen Versuch constatirte zersetzende Wirkung überschüssigen Alkoholats auf den Monäthoxyläthansulfonsäureäther wurde, um auch jeden zeitweisen Ueberschufs von Alkoholat möglichst zu vermeiden, umgekehrt und zwar in folgender Weise verfahren: In eine mit Rückflufskühler verbundene Retorte wurden 9,1 g Chloräthansulfochlorid gebracht und mit etwa dem fünffachen Volumen wasser- und alkoholfreien Aethers verdünnt.

Mit dem Tubus der Retorte war durch Gummischlauch ein Kölbchen verbunden, in dem sich 7,6 g (entspr. 2 Mgt.) fein gepulvertes, vollkommen trockenes Alkoholat befanden. In kleinen Portionen wurde nun das Alkoholat eingetragen, die Einwirkung, die sehr langsam vor sich ging, durch Erwärmen unterstützt und nachdem alles zugefügt war, die Flüssigkeit drei Stunden lang im Sieden erhalten.

Da die genau neutrale Reaction der Masse den Beweis lieferte, dafs die Umsetzung vollkommen erfolgt war, verdünnte ich mit mehr Aether, filtrirte unter einer Glasglocke ab, wusch den Rückstand mit Aether aus, destillirte den Aether aus dem Wasserbad ab und erhielt so etwa 4 g einer gelb gefärbten Flüssigkeit, welche nach achttägigem Stehen über Schwefelsäure mit folgendem Resultat analysirt wurde:

0,1949 g Substanz lieferten 0,268 CO_2 und 0,10875 H_2O, entspr. 37,5 pC. C und 6,2 pC. H.

Obschon diese Zahlen keinen Zweifel darüber liefsen, dafs Aethoxyläthansulfonsäureäther, $C_2H_5O . C_2H_4 . SO_2OC_2H_5$, vorlag, löste ich doch die Substanz in der Annahme, dafs möglicherweise ein Gehalt an dem bei dem vorigen Versuch

erhaltenen Salz die Minusdifferenz sowohl an Kohlenstoff wie an Wasserstoff bedinge, nochmals in absolutem Aether auf und liefs einige Tage in der Kälte stehen, wobei sich auch eine geringe Menge weifsen Salzes am Boden absetzte. Nach dem Filtriren wurde der als Lösungsmittel verwandte Aether abdestillirt, der Rückstand wieder acht Tage über Schwefelsäure gesetzt und einer nochmaligen Analyse unterworfen, welche folgende Zahlen gab :

0,198 g Substanz lieferten 0,2766 CO_2 und 0,1265 H_2O.

	Berechnet für $C_2H_5O.C_2H_4.SO_2OC_2H_5$	Gefunden
C	39,5	38,1
H	7,7	7,1.

Der so erhaltene Aethoxyläthansulfonsäureäther stellte eine bräunliche, etwas ölartige Flüssigkeit dar von eigenthümlichem Geruch und dem spec. Gewicht 1,168 bei 15°. Mit Wasser gekocht gab er eine schwache Chlorreaction, ein Beweis, dafs er noch Spuren von Chlorid enthielt, was ebenfalls ein Grund für den auch bei der zweiten Analyse noch zu niedrig gefundenen Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt sein mag.

Bei dem Versuch den Aether zu destilliren wurden nur wenige Tropfen eines farblosen Destillats erhalten, dann trat unter Entwicklung von schwefliger Säure Zersetzung ein; der Aether ist also *nicht* unverändert destillirbar.

Da eine Probe des bei dem eben besprochenen Versuch erhaltenen Filterrückstands, auf Platinblech erhitzt, sich bedeutend schwärzte, also neben Chlornatrium noch ein anderes Salz enthalten mufste, wurde dieser Rückstand mit siedendem Alkohol ausgezogen und aus der alkoholischen Lösung ein Salz erhalten, das abgesehen von einem geringen Gehalt an Chlornatrium sich, mit Natriumcarbonat und Salpeter geschmolzen, chlorhaltig erwies, also auch substituirendes Chlor enthielt. Daher wurde in demselben der Chlorgehalt bestimmt.

0,2825 g über Schwefelsäure getrocknete Substanz gaben 0,0375 Chlorsilber, entspr. 3,3 pC. Cl.

Während nun dieses Salz nach den durch den vorigen Versuch gemachten Erfahrungen vorherrschend aus äthoxyläthansulfonsaurem Natrium bestehen mufste, war durch die Chlorbestimmung ein Gehalt desselben an Chlor von 3,3 pC. gefunden worden, der nur von zugleich gebildetem chloräthansulfonsaurem Salz herrühren konnte und auf dieses berechnet 15,4 pC. entspricht.

Mit diesem Resultat stimmt auch der Umstand überein, dafs sowohl weniger Chlornatrium als auch weniger von dem vollen Aether erhalten war, als die Theorie erfordert.

Obschon der Versuch, den *Chlor*äthansulfonsäureäther durch Einwirkung von trockenem Alkoholat auf Chloräthansulfochlorid zu *gleichen* Mischungsgewichten rein zu erhalten, nach den durch die beiden vorhergehenden Versuche gemachten Erfahrungen wenig Aussicht auf Erfolg bot, wurde er dennoch ausgeführt.

Ich verfuhr dabei unter Anwendung von 5,7 g Alkoholat (entspr. 1,93 pC. Natrium) und 13,2 g Chloräthansulfochlorid (berechnet 13,67 pC.) genau in derselben Weise wie bei dem vorigen Versuch und erhielt so 10,5 g einer braunen, ähnlich dem Dichlorid riechenden Flüssigkeit.

Der Filterrückstand ergab mit Alkohol ausgekocht nach Abdestilliren des Alkohols 1,8 g eines Rückstands, der zum gröfsten Theil aus chloräthansulfonsaurem Natrium zu bestehen schien, während das Gewicht des in Alkohol ungelöst gebliebenen Chlornatriums 4,2 g betrug.

Der Umstand, dafs der diesen beiden Salzmengen entsprechende Chlorgehalt (4,2 NaCl, entspr. 2,55 Cl und 1,8 chloräthansulfonsaures Natrium, entspr. 0,42 Cl) 2,97 bereits höher war, als einem Mgt. Cl in der angewandten Menge Dichlorid (2,87) entspricht, und der Umstand, dafs überhaupt

chloräthansulfonsaures Salz entstanden war, mufste zu dem Schlufs führen, dafs noch erhebliche Mengen von Dichlorid in der erhaltenen Flüssigkeit vorhanden seien, was sich durch Kochen einer Probe mit Wasser und Prüfung mit Silbernitrat als richtig erwies.

Eine weitere Einwirkung von Alkoholat auf das erhaltene Product, das wohl zweifellos zum gröfsten Theil aus Chloräthansulfonsäureäther bestand, würde demnach zu den bei dem zweiten resp. ersten Versuch erhaltenen Resultaten geführt haben und unterblieb daher.

3) *Einwirkung von alkoholhaltigem Natriumalkoholat auf chloräthansulfonsaures Natrium.*

War bei dem ersten Versuch (Einwirkung von 3 Mgt. alkoholhaltigem Alkoholat auf 1 Mgt. Chloräthansulfochlorid) äthoxyläthansulfonsaures Salz als Endproduct entstanden, so mufste bei Einwirkung von Alkoholat auf chloräthansulfonsaures Natrium *zu gleichen* Mischungsgewichten das Chlor sich gegen Aethoxyl auswechseln und dasselbe Salz erhalten werden.

Um dies zu constatiren, wurde in folgender Weise verfahren: Statt der berechneten Menge (1,53 g) Natrium löste ich, da ein Ueberschufs nicht schaden konnte, 2,0 g Natrium in Alkohol auf, brachte in diese Lösung 10,0 g feingepulvertes, bei 150° getrocknetes chloräthansulfonsaures Natrium, verdünnte noch mit Alkohol und kochte am umgekehrten Kühler im Wasserbad fünf Stunden lang. Hierauf wurde siedend heifs filtrirt, von dem Filtrat, aus dem sich altasglänzende Schuppen ausgeschieden hatten, der Alkohol abdestillirt, der Rückstand nochmals zur möglichst vollständigen Entfernung des Chlornatriums in siedendem absolutem Alkohol gelöst, wieder heifs filtrirt und der Alkohol abdestillirt. Das zurückbleibende Salz, durch Behandlung mit wenig kaltem Alkohol vom anhängenden

Farbstoff befreit, wurde ausgeprefst und über Schwefelsäure getrocknet.

Die qualitative Untersuchung dieses Salzes ergab aufser einem geringen Gehalt an Chlornatrium, der gar nicht zu vermeiden ist, nur Spuren von (substituirtem) Chlor, dagegen lieferte die quantitative Natriumbestimmung folgendes Resultat :

0,272 g bei 120° getrocknetes Salz gaben 0,1115 Na_2SO_4.

	Berechnet für $C_2H_5O . C_2H_4 . SO_3Na$	Gefunden
Na	13,1	13,2.

Demnach kann man auch auf diesem Weg zum äthoxyläthansulfonsauren Natrium gelangen.

IV. Ueber die Aethoxyläthanmonoäthyldischwefelsäure.

Um die freie Aethoxyläthansulfonsäure (Aetherisäthionsäure) zu gewinnen, liefs ich auf deren Natriumsalz concentrirte Schwefelsäure und Alkohol einwirken : 5,6 g bei 120° getrocknetes Natriumsalz wurden mit 7,0 g destillirter Schwefelsäure d. h. etwas mehr, als zu der Bildung von saurem Natriumsulfat erforderlich, zusammengerieben, mit absolutem Alkohol in ein Kochfläschchen gespült und unter öfterem Umschütteln 48 Stunden stehen gelassen.

Von der durch Filtriren und Auswaschen des Rückstands mit absolutem Alkohol erhaltenen Lösung wurde der Alkohol im Wasserbad zum gröfsten Theil abdestillirt, der Rückstand mit Wasser verdünnt, zur Zersetzung etwa gebildeter Aethylschwefelsäure gekocht, mit Bleicarbonat gesättigt, filtrirt, eingedampft und zur Krystallisation über Schwefelsäure gesetzt. Da die Lösung aber doch nicht vollkommen klar war, auch nach wiederholtem Filtriren opalisirend blieb, wurde sie mit einem Ueberschufs von Bleicarbonat zur Trockne verdampft, der Rückstand mit möglichst wenig Wasser ausgezogen und diese concentrirte Lösung über Schwefelsäure gebracht.

Die zuerst ausgeschiedenen Krystalle wurden zur Analyse verwandt, in die verdünnte Mutterlauge aber Schwefelwasserstoff eingeleitet, von Bleisulfid abfiltrirt, zur Verjagung des Schwefelwasserstoffs noch eine Weile gekocht und mit dieser verdünnten Säure durch Sättigen derselben mit Carbonaten Salze dargestellt.

Im Allgemeinen sei erwähnt, dafs diese Salze sich durch eine ganz aufserordentliche Leichtlöslichkeit in Wasser auszeichnen, wodurch bedingt ist, dafs ihre Krystallformen nicht gut bestimmbar sind. Aufserdem ist erwähnenswerth, dafs sie sich alle mehr oder weniger fettig anfühlen, ähnlich den ätherschwefelsauren Salzen.

Die Salze, welche homogen und rein erscheinen, hielt ich der Darstellung der Säure nach für Abkömmlinge der Aethoxyläthansulfonsäure (Aetherisäthionsäure). Die Analyse ergab jedoch, dafs dieselben nicht die erwartete Zusammensetzung haben.

Baryumsalz. — Es krystallisirt in seideglänzenden farblosen Schuppen.

a) 0,208 g lufttrockenes Salz verloren, über Schwefelsäure bis zum constanten Gewicht getrocknet, 0,009, entspr. 4,3 pC. und erlitten bei 80° im Luftbad keinen weiteren Verlust mehr.

b) 0,290 g über Schwefelsäure getrocknetes wasserfreies Salz gaben mit Bleichromat verbrannt 0,18275 CO_2 und 0,093 H_2O.

c) 0,264 g wasserfreies Salz wurden mit Natriumcarbonat gekocht, unter Zusatz von etwas Salpeter in einer Platinschale zur Trockne gebracht und dann vorsichtig geschmolzen. Aus dem bei der Aufnahme der Schmelze mit siedend heifsem Wasser sich abscheidenden Baryumcarbonat wurden erhalten 0,1475 $BaSO_4$ und aus dem alkalischen Filtrat nach dem Uebersättigen mit Salzsäure durch Fällen mit Baryumchlorid 0,2907 $BaSO_4$.

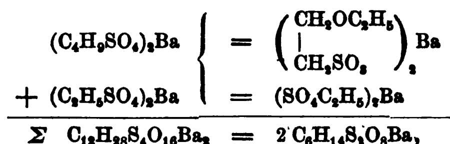
Aus diesen Zahlen berechnet sich die Formel :



$$C_6H_{14}S_2O_8Ba.$$

	Berechnet für $C_6H_{14}S_2O_8Ba$	Gefunden
C	17,4	17,2
H	3,4	3,5
O	30,8	—
S	15,4	15,1
Ba	33,0	32,8
	100,0.	

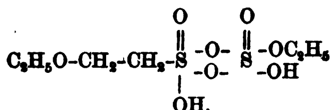
Es liegt also nicht ein einfaches Salz der Aethoxyläthansulfonsäure vor, sondern ein Doppelsalz dieser Säure mit ätherschwefelsaurem Salz :



$$\left.\begin{array}{r}(C_4H_9SO_4)_2Ba \\ +\ (C_2H_5SO_4)_2Ba\end{array}\right\} \begin{array}{l} = \left(\begin{array}{l}CH_2OC_2H_5 \\ | \\ CH_2SO_3\end{array}\right)_2 Ba \\ = (SO_4C_2H_5)_2Ba\end{array}$$

$$\Sigma\ C_{12}H_{28}S_4O_{16}Ba_2 = 2\,C_6H_{14}S_2O_8Ba,$$

das heifst also : Das erhaltene Baryumsalz ist das Salz einer aus *Aethoxyläthansulfonsäure und Aetherschwefelsäure* gebildeten Doppelsäure, die man als *Aethoxyläthanmonäthyldischwefelsäure* bezeichnen kann. Ihre Constitutionsformel ist :



Das Baryumsalz krystallisirt mit 1 Mgt. Wasser; es kommt ihm daher die Formel zu : $C_6H_{14}S_2O_8Ba + H_2O$.

Eine weitere Begründung der Richtigkeit der aus der Zusammensetzung des Baryumsalzes abgeleiteten Formel der neuen Säure bieten die Resultate, welche die Analyse des Ammoniumsalzes ergeben hat.

Ammoniumsalz. — Dasselbe konnte seiner auferordentlich grofsen Hygroskopicität wegen nicht an der Luft, sondern mufste über Schwefelsäure getrocknet werden. Es scheint kein Krystallwassser zu enthalten.

a. 0,394 g, über Schwefelsäure getrocknet, schmolzen im Luftbad zwischen 60 und 70° farblos und erlitten, auch bis 90° erhitzt, keinen Gewichtsverlust.

b. 0,2385 g trockenes Salz, mit Bleichromat verbrannt, lieferten 0,1955 CO_2 und 0,151 H_2O.

c. 0,262 g trockenes Salz wurden mit Natronlauge, welche direct aus 0,1 g Natriummetall (mehr als das Doppelte der für die Zersetzung des Salzes nothwendigen Menge) dargestellt war, destillirt, das gebildete Ammoniak wurde in titrirte Schwefelsäure geleitet und maſsanalytisch bestimmt. Diese Bestimmung ergab 0,030267 NH_4.

Der Destillationsrückstand wurde mit Salpetersäure gesättigt, mit Natriumcarbonat und noch etwas Salpeter versetzt, in einer Platinschale im Luftbad bei 100° zur Trockne gebracht und vorsichtig geschmolzen. Die Schmelze wurde in Wasser gelöst, die Lösung mit Salzsäure übersättigt und mit Baryumchlorid gefällt. Erhalten wurden 0,3869 $BaSO_4$, entspr. 20,3 pC. S.

Aus diesen Zahlen berechnet sich die Formel $C_6H_{14}S_2O_8(NH_4)_2$.

	Berechnet für $C_6H_{14}S_2O_8(NH_4)_2$	Gefunden
C	22,9	22,3
H	7,0	7,0
O	40,7	—
S	20,4	20,3
N	9,0	9,0
	100,0.	

Bleisalz. — Es scheint in feinen kurzen Nadeln zu krystallisiren.

a. 0,174 g lufttrocken erlitten über Schwefelsäure keinen Verlust, bei 100° im Luftbade nur einen solchen von 0,0015 g und waren daher als wasserfrei zu betrachten.

b. 0,1725 g über Schwefelsäure grtrocknetes Salz lieferten 0,107 $PbSO_4$.

	Berechnet für $C_6H_{14}S_2O_8Pb$	Gefunden
Pb	42,6	42,4.

Natriumsalz. — An demselben konnte keine charakteristische Krystallform erkannt werden.

a. 0,4125 g als lufttrocken betrachtetes Salz erlitten durch halbstündiges Stehen über Schwefelsäure einen Verlust von

0,014 g, der als hygroskopisches Wasser angesehen wurde. Durch längeres Stehen über Schwefelsäure bis zum constanten Gewicht war ein weiterer Verlust von 0,02, entspr. 5 pC. eingetreten, der durch Erhitzen im Luftbad bis 80° nicht vermehrt wurde.

b. Dieselbe Substanz lieferte 0,1635 g Na_2SO_4, entspr. 13,3 pC. Na.

	Berechnet für $C_6H_{14}S_2O_8Na_2 + H_2O$	Gefunden
Na	13,5	13,3
H_2O	5,9	5,0.

Danach scheint das Salz über Schwefelsäure rasch Krystallwasser zu verlieren.

Zinksalz. — Dargestellt aus dem Baryumsalz durch Umsetzung mit der berechneten Menge Zinksulfat; wie das Ammoniumsalz aufserordentlich hygroskopisch.

0,5215 g, über Schwefelsäure getrocknet, verloren bei 80° im Luftbad bis zum constanten Gewicht getrocknet 0,1105 g, entspr. 21,2 pC. und lieferten, wieder in Wasser gelöst, heifs mit Natriumcarbonat gefällt u. s. w. 0,097 ZnO, entspr. 14,9 pC. Zn.

	Berechnet für $C_6H_{14}S_2O_8Zn + 5 H_2O$	Gefunden
Zn	15,0	14,9
H_2O	20,8	21,2.

Kupfersalz. — Analog dem Zinksalz dargestellt, wurde es in Form von blafsblauen Schuppen erhalten.

0,2165 g verloren über Schwefelsäure nur 0,0045 g, die als hygroskopisches Wasser angesehen wurden. Im Luftbad allmählich bis auf 85° erhitzt, hatte das Salz vollständig seine blaue Farbe verloren und zugleich einen Gewichtsverlust von 0,038 g erlitten. Wieder in Wasser gelöst, mit Natriumcarbonat gefällt u. s. w. lieferte dieselbe Substanz 0,0405 CuO.

	Berechnet für $C_6H_{14}S_2O_8Cu + 4H_2O$	Gefunden
Cu	15,3	15,3
H_2O	17,4	18,0.

Bis auf das Bleisalz, das sich beim Eindampfen etwas zu zersetzen schien und deshalb mit einem Ueberschufs von Bleicarbonat im Wasserbad erst zur Trockne eingedampft und dann aufgelöst, filtrirt und über Schwefelsäure zur Krystallisa-

tion gebracht wurde, sind alle dargestellten Salze bis zur starken Concentration im Wasserbad eingedampft und dann erst über Schwefelsäure gestellt worden, ein Beweis für ihre Beständigkeit in wässeriger Lösung gegenüber den von Engelke*) dargestellten Salzen der Diäthylisäthiondischwefelsäure. Dagegen verhalten sie sich analog diesen Salzen beim trockenen Erhitzen, da sie sich theilweise bei einer Temperatur über 90° zu zersetzen beginnen, ähnlich wie die gewöhnlichen durch Vermischen von Alkohol und Schwefelsäure zu gewinnenden ätherschwefelsauren Salze.

Wie bekannt, sind durch Laube**) und Stengel***) analoge Doppelverbindungen von Sulfonsäuren, nämlich der Sulfoessig- und Sulfobenzoësäure mit neutralem Schwefelsäureäther dargestellt worden und neuerdings hat Engelke die analoge Doppelverbindung von isäthionsaurem Salz und neutralem Schwefelsäureäther erhalten und sie als Abkömmling der Dischwefelsäure mit dem Namen „Diäthylisäthiondischwefelsäure“ bezeichnet.

Diese letztere Säure mufs nothwendigerweise, da sie aus isäthionsaurem Salz, Schwefelsäure und Alkohol erhalten wurde, noch das alkoholische Hydroxyl der Isäthionsäure unverändert enthalten.

Die von mir dargestellte Säure hat die *gleiche* Zusammensetzung, wie die Diäthylisäthiondischwefelsäure von Engelke, mufs also mit dieser *metamer* sein, da sie mit Hülfe der *Aether*isäthionsäure erhalten worden ist.

In ihr ist das eine Aethyl an Stelle des alkoholischen Hydroxylwasserstoffs der Isäthionsäure enthalten und daher

---

*) Diese Annalen **218**, 269.

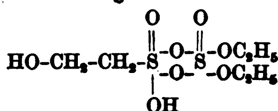
) Jenaische Zeitschrift **18, 38.

***) Diese Annalen **218**, 257.

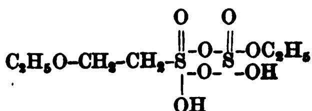
kommt es, dafs meine Säure eine *zweibasische*, während die von Engelke eine einbasische ist.

Es besitzen also diese beiden *Säuren* die gleiche Zusammensetzung, nicht aber ihre *Neutralsalze*, dagegen sind wieder metamer die sauren Salze der zweibasischen mit den Neutralsalzen der einbasischen Säure.

Diese Metamerie der beiden Säuren wird durch die folgenden Constitutionsformeln ersichtlich :



Hydroxyläthandiäthyldischwefelsäure;



Aethoxyläthanmonäthyldischwefelsäure.

Die Eingangs dieses Capitels erwähnte Art und Weise, wie die Aethoxyläthanmonäthyldischwefelsäure erhalten worden ist, beweist, dafs diese Säure in gewisser Verdünnung sogar einige Zeit gekocht werden kann, ohne sich zu zersetzen. Die Beständigkeit ihrer Salze beim Eindampfen bis zur Krystallisation ist auch weiter oben hervorgehoben worden, eben so aber deren Unbeständigkeit beim trockenen Erhitzen über 90°.

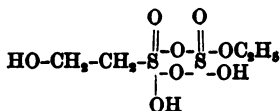
Diese Erscheinungen mufsten lebhaft an die Beobachtungen erinnern, welche an *dem* löslichen Baryumsalze gemacht wurden, das durch Sättigen der bei der wiederholten Zersetzung des aus Methionsäure-, Aethionsäure- und Schwefelsäure-Aethyläther zusammengesetzten Aethers durch Kochen mit Wasser entstandenen Säuren mit Baryumcarbonat neben methionsaurem Baryum erhalten war.

Bei dem ersten Versuche, bei dem 94 g von dem betreffenden Aether in Anwendung kamen und die freien Säuren auch nur *kurze* Zeit mit Wasser gekocht worden waren, wurden durch Eindampfen im Wasserbad 33,9 g (36 pC.)

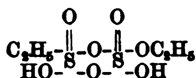
eines für isäthionsaures Baryum gehaltenen Salzes erhalten, das im Luftbad bei 100° schwarz wurde.

Bei dem zweiten Versuche mit 100 g desselben Aethers, bei dem die freien Säuren sowohl in *concentrirter* Lösung während des Abdestillirens des Alkohols, wie nachher in sehr *verdünnter* Lösung *lange* Zeit gekocht worden waren, wurden 17,9, also fast genau halb so viel wie bei dem ersten Versuche, eines Salzes erhalten, das beim Erhitzen auf 100° vollkommen weifs blieb und reines isäthionsaures Baryum war. Oben aber ist dabei zugleich weiter nachgewiesen worden, dafs die Hälfte des bei dem ersten Versuch erhaltenen, beim Trocknen sich schwärzenden Salzes aus *äthylschwefelsaurem* Baryum bestand.

Diese Thatsachen scheinen mir durch die Annahme eine Erklärung zu finden, dafs wir in dem ersteren Salze ein *Doppelsalz* aus isäthion- und äthylschwefelsaurem Baryum vor uns haben, d. h. also das Salz einer der *Aethoxyl*äthanmonäthyldischwefelsäure analogen Säure, nämlich einer *Hydroxyl*äthanmonäthyldischwefelsäure, welche metamer ist der beim Mischen von Alkohol und Schwefelsäure entstehenden Diäthyldischwefelsäure, wie aus den nachstehenden Constitutionsformeln ersichtlich ist :



Hydroxyläthanmonäthyldischwefelsäure;



Diäthyldischwefelsäure.

V. Darstellung der Aethoxyläthansulfonsäure (Aetherisäthionsäure) und ihrer Salze.

Wird die freie Aethoxyläthanmonäthyldischwefelsäure, wie sie bei ihrer Darstellung durch Abscheiden aus dem Bleisalz und Eindampfen im Wasserbad zurückbleibt, mit einer gröfseren Menge Wasser längere Zeit gekocht, so wird

dieselbe in Schwefelsäure, Alkohol und Aethoxyläthansulfonsäure zersetzt.

Baryumsalz. — So wurden 1,5 g Säure mit 500 g Wasser, unter öfterem Erneuern des verdampften, 24 Stunden lang lebhaft gekocht; die Lösung dann mit Baryumhydroxyd im Ueberschufs versetzt, wobei sich Baryumsulfat abschied, von diesem abfiltrirt, das Filtrat zur Entfernung des überschüssigen Baryumhydroxyds mit Kohlensäure behandelt, eine Zeit lang gekocht, filtrirt, im Wasserbad zur Trockne eingedampft, das rückständige Salz in der geringsten Menge Wasser wieder gelöst, nochmals filtrirt und zur Krystallisation über Schwefelsäure hingestellt.

Das so gewonnene Baryumsalz krystallisirt in farblosen, rosettenformig gruppirten Nadeln, die aufserordentlich leicht in Wasser löslich sind und deren Analyse folgendes Resultat ergab :

a. 0,4265 g lufttrocken verloren über Schwefelsäure 0,0155 g, entspr. 3,6 pC. und erlitten, im Luftbad bis auf 105° erhitzt, keinen weiteren Verlust.

b. 1) 0,19575 g, über Schwefelsäure getrocknet, lieferten, mit Natriumcarbonat und Salpeter geschmolzen u. s. w., einerseits 0,102 $BaSO_4$, entspr. 30,6 pC. Ba, andererseits 0,20325 $BaSO_4$, entspr. 14,2 pC. S.

2) 0,23475 g trockenes Salz gaben, ebenso behandelt, einerseits 0,123 $BaSO_4$, entspr. 30,8 pC. Ba, andererseits 0,2454 $BaSO_4$, entspr. 14,3 pC. S.

c. 0,2521 g trockenes Salz, mit Bleichromat verbrannt, gaben 0,1994 CO_2 und 0,10185 H_2O.

Aus diesen Zahlen berechnet sich die Formel $(C_4H_9SO_4)_2Ba$.

	Berechnet für $C_8H_{18}S_2O_8Ba$	Gefunden 1.	Gefunden 2.
C	21,7	21,5	—
H	4,1	4,4	—
S	14,4	14,3	14,2
O	28,9	—	—
Ba	30,9	30,8	30,6
	100,0.		

Das Baryumsalz krystallisirt mit 1 Mgt. Wasser, welches es über Schwefelsäure verliert. Ueber 110° erhitzt, beginnt es sich zu zersetzen.

Bleisalz. — Auf analoge Weise wie das Baryumsalz unter Anwendung von frisch gefälltem Bleicarbonat dargestellt, krystallisirt es in wasserfreien, farblosen, grofsen, dünnen Tafeln. Die wässerige Lösung dieses Salzes liefert mit Schwefelsäure behandelt, wie weiter unten ausführlich mitgetheilt wird, die *freie* reine Säure.

Kaliumsalz. — Wurde erhalten durch Sättigen der aus dem Bleisalz dargestellten Säure mit Kaliumcarbonat. Es krystallisirt in nadel- und säulenförmigen Krystallen, die an feuchter Luft beständig sind; es ist ebenfalls wasserfrei.

Zinksalz. — Dargestellt durch Umsetzung des Baryumsalzes mit der genau berechneten Menge Zinksulfat. Es ist sehr leicht in Wasser löslich, hygroskopisch und krystallisirt in kleinen farblosen Blättchen. Ueber 110° erhitzt beginnt es sich zu zersetzen.

0,166 g durch Abpressen möglichst lufttrocken erhaltenes Salz verloren über Schwefelsäure 0,031 g, im Luftbad bei 80° weitere 0,009 g, im Ganzen 0,04 g; bei 105° trat ein weiterer Verlust nicht mehr ein.

	Berechnet für $C_8H_{18}S_2O_8Zn + 6\,H_2O$	Gefunden	Berechnet für $7\,H_2O$
H_2O	22,5	24,1	25,4.

Mit Rücksicht auf die oben erwähnte Hygroscopicität des Salzes ist anzunehmen, dafs bei der Analyse eher mehr als zu wenig Wasser gefunden worden ist und dafs die 1,6 pC. mehr, als 6 Mgt. entsprechend, gefundenes Wasser auf durch Abpressen nicht zu entfernende Feuchtigkeit zu rechnen sind. Demzufolge würde dem Salze die Formel $(C_4H_9SO_4)_2Zn + 6\,H_2O$ zukommen.

Kupfersalz. — Wie das Zinksalz durch Umsetzung mit Cuprisulfat erhalten. Es krystallisirt in blafsgrünblauen, nicht hygroskopischen Blättchen.

0,34875 lufttrocken verloren über Schwefelsäure 0,021 g; im Luftbad allmählich bis auf 105° erhitzt weitere 0,058 g, im Ganzen 0,079 g, bei weiterer Steigung der Temperatur begann Zersetzung.

	Berechnet für $C_8H_{18}S_2O_8Cu + 6H_2O$	Gefunden
H_2O	22,6	22,6.

Natriumsalz. — Erhalten durch Sättigen der aus dem Bleisalz dargestellten Säure mit Natriumcarbonat. Es krystallisirt in farblosen kleinen Säulen und kann auf 120° erhitzt werden ohne sich zu zersetzen.

1. 0,5165 g verloren über Schwefelsäure 0,017 g, im Luftbad bei 105° weitere 0,012 g, zusammen 0,029 g.
2. 0,2525 g ebenso behandelt verloren 0,00675 und 0,00425 g, zusammen also 0,011 g.

	Berechnet für $C_4H_9SO_4Na + {}^1/_2H_2O$	Gefunden 1.	Gefunden 2.
H_2O	4,6	5,6	4,4.

Aethoxyläthansulfonsäure. — Aus dem Bleisalz durch Zersetzung desselben mit Schwefelwasserstoff abgeschieden, wurde die vom Schwefelblei abfiltrirte verdünnte Säure im Wasserbad ziemlich weit eingedampft und dann über Schwefelsäure unter öfterer Erneuerung dieser bis zum constanten Gewicht gestellt.

Die so erhaltene Säure besitzt die Consistenz eines dicken Syrups und ein spec. Gewicht von 1,359 bei 21°. Sie scheint krystallisirbar zu sein, wenigstens wurde beobachtet, dafs sie nach mehreren Monaten kleine Krystalle an die Wandungen des Glasrohres, in das sie eingeschlossen war, angesetzt hatte.

Eine Uebersicht über den Krystallwassergehalt der im Vorhergehenden beschriebenen Salze giebt die nachstehende Tabelle :

Es krystallisiren	Monochloräthan-sulfonsäure	Monäthoxyl-äthansulfon-säure	Aethoxyläthan-monäthyl-dischwefelsäure
wasserfrei	Ammoniumsalz	Bleisalz	Ammoniumsalz
„	Kaliumsalz	Kaliumsalz	Bleisalz
mit $^1/_2$ Aeq. H_2O	—	Natriumsalz	—
„ 1 „ „	Barymsalz	Barymsalz	Barymsalz
„ 1 „ „	Natriumsalz	—	Natriumsalz
„ 2 „ „	Bleisalz	—	—
„ 2 „ „	Calciumsalz	—	—
„ 3 „ „	Kupfersalz	—	—
„ 4 „ „	Zinksalz	—	Kupfersalz
„ 4 „ „	Magnesiumsalz	—	—
„ 4 „ „	Manganosalz	—	—
„ 4 „ „	Ferrosalz	—	—
„ 5 „ „	—	—	Zinksalz
„ 6 „ „	—	Zinksalz	—
„ 6 „ „	—	Kupfersalz	—

XVI. Ueber einige Abkömmlinge der Benzolsulfosäure;

von *Demselben.*

I. Ueber einige Aether der Benzolsulfosäure.

Schiller und Otto*) geben an, dafs es ihnen nicht gelungen sei, den Benzolsulfosäureäthyläther in der von Gericke**) angegebenen Weise aus dem Bleisalz der Säure und Jodäthyl zu erhalten, dafs derselbe aber sehr leicht entstehe, wenn man auf eine Lösung von Natriumalkoholat Benzolsulfochlorid

*) Ber. d. d. chem. Ges. 9, 1638.

**) Diese Annalen 100, 216.

einwirken lasse. Er bilde ein gelb gefärbtes, schwach weinartig riechendes Oel, welches schwerer als Wasser sei, sich in jedem Verhältnifs in Aether, Alkohol und Benzol löse, nicht aber in Wasser, mit welchem gekocht er sich leicht in Weingeist und Benzolsulfosäure umsetze. Eine mit ihrer Substanz ausgeführte Analyse haben Schiller und Otto nicht bekannt gegeben.

Ich stellte auf dieselbe Weise wie Schiller und Otto den Aether dar, nur mit dem Unterschied dafs ich anstatt alkoholhaltigem alkoholfreies Natriumalkoholat in pulverförmigem Zustand, mit wasserfreiem Aether übergossen, anwandte und darauf das Chlorid einwirken liefs.

Das nach beendigter Einwirkung alkalisch reagirende Product wurde über Schwefelsäure unter einer Glasglocke filtrirt, der Filterrückstand mit Aether ausgewaschen und in das so gut als möglich verschlossene Filtrat völlig trockene Kohlensäure eingeleitet, um etwa gelöstes Alkoholat in Form von äthylkohlensaurem Salz abzuscheiden.

Hierauf wurde nochmals filtrirt, der als Lösungsmittel verwandte Aethyläther aus dem Wasserbad abdestillirt und der Rückstand zur völligen Entfernung des letzteren längere Zeit über Schwefelsäure gestellt.

Von dem völlig von Aether befreiten Product wurde eine Schwefelbestimmung gemacht. Zu diesem Zweck wurde eine abgewogene Menge der Substanz in einem Kochfläschchen mit concentrirter Salpetersäure oxydirt, die Flüssigkeit dann mit krystallisirtem schwefelsäurefreiem Natriumcarbonat stark übersättigt, in einer Platinschale bei 100° im Luftbad eingedampft, schliefslich bei 110° zur Trockne gebracht und vorsichtig geschmolzen. Die vollkommen weifse Schmelze nahm ich mit heifsem Wasser auf, übersättigte mit Salzsäure, fällte mit Baryumchlorid u. s. w.

0,291 g lieferten so 0,3721 $BaSO_4$.

	Berechnet für $C_6H_5SO_2 . OC_2H_5$	Gefunden
S	17,2	17,5.

Der Benzolsulfosäureäthyläther ist eine gelblich gefärbte ölige Flüssigkeit vom spec. Gewicht 1,22 bei 17°, die sich in Alkohol, Aether und Benzol in jedem Verhältnifs löst, durch Kochen mit Wasser in Alkohol und Benzolsulfosäure zerfällt und nicht unverändert destillirbar ist. Mein Product besafs einen eigenthümlich unangenehmen Geruch, wie ihn Schwefelverbindungen häufig zeigen, und nicht einen weinartigen, wie Schiller und Otto von dem ihrigen angeben. In ganz analoger Weise wurden auch unter Anwendung von Methyl- und Propylalkoholat *Methyl-* und *Propyläther* der *Benzolsulfosäure* dargestellt und untersucht.

Der *Benzolsulfosäuremethyläther* besitzt ein spec. Gewicht von 1,272 bei 17°, im Uebrigen dieselben physikalischen Eigenschaften wie der Aethyläther.

0,3005 g Substanz lieferten 0,41225 $BaSO_4$.

	Berechnet für $C_6H_5SO_2 . OCH_3$	Gefunden
S	18,6	18,7.

Der *Benzolsulfosäurepropyläther* hat ein spec. Gewicht von 1,1785 bei 17°, im Uebrigen dieselben Eigenschaften wie die beiden vorhergehenden Aether.

0,3040 g Substanz gaben 0,3582 $BaSO_4$.

	Berechnet für $C_6H_5SO_2 . OC_3H_7$	Gefunden
S	16,0	16,1.

Zu bemerken ist noch, dafs die ölige Consistenz der drei Aether vom Methyl- zum Propyläther, also entsprechend dem spec. Gewicht, abnimmt. Je kohlenstoffreichere Reste eingeführt werden, um so dünnflüssiger werden die Aether.

II. Versuche, das Anhydrid der Benzolsulfosäure darzustellen.

Um das Anhydrid der Benzolsulfosäure darzustellen, führte ich vier verschiedene Versuche aus.

1) *Einwirkung von Benzolsulfochlorid auf das Natriumsalz der Säure.*

25,0 g bei 150° getrocknetes benzolsulfosaures Natrium wurden mit 20,0 g Benzolsulfochlorid im geschlosssenen Rohr sechs Tage lang von 100°, immer um 10° steigend, bis auf 160° erhitzt.

Beim Oeffnen des Rohres entwichen geringe Mengen eines die Flamme grünfärbenden Gases, wahrscheinlich Salzsäure. Der Inhalt des Rohres wurde mit Aether ausgespült, unter einer Glasglocke filtrirt und das Filtrat zur Entfernung des Aethers der Destillation aus dem Wasserbad unterworfen. Es hinterblieben 16,3 einer Flüssigkeit, welche, destillirt, bis 130° eine geringe Menge eines nach Benzol riechenden Destillats gab und sonst nur aus unverändertem Benzolsulfochlorid bestand.

Eine wesentliche Umsetzung hatte also nicht stattgefunden.

2) *Einwirkung von Benzolsulfochlorid auf Benzolsulfosäureäthyläther.*

3,0 g Benzolsulfosäureäthyläther wurden mit 2,84 g Benzolsulfochlorid (der äquivalenten Menge) in ein Rohr eingeschlossen und Monate lang *bei gewöhnlicher* Temperatur stehen gelassen.

Da aufser einem allmählichen Dunklerwerden der Mischung keinerlei Einwirkung wahrgenommen wurde, so wurden 4,3 g Benzolsulfosäureäthyläther mit 4,08 g Benzolsulfochlorid in einem starkwandigen Reagirglase am Rückflufskühler mit vorgelegtem Chlorcalciumrohr anfangs im Wasserbad *erwärmt*. Hierbei wurde

nur ein Dunklerwerden der Mischung beobachtet, Entwicklung von Chloräthyl dagegen nicht wahrgenommen. Darauf steigerte ich unter Anwendung des Oelbades die Temperatur allmählich von 10 zu 10° bis auf 190°.

Bei etwa 150° fand die Bildung von Salzsäure statt, bei 180° hörte die Entwicklung dieses Gases wieder auf. Die Temperatur wurde dann noch, wie bereits erwähnt, auf 190° erhöht und endlich die Operation unterbrochen.

Der schwarze Rückstand, der eine teigartige, zähe Consistenz besafs, wurde nun mit Aether behandelt, worin er sich leicht zertheilte, und dann filtrirt. Auf dem Filter blieb ein Rückstand, der, ausgewaschen, sich als Kohle erwies. Von dem rothbraun gefärbten Filtrat wurde der Aether im Wasserbad abdestillirt und mit dem nur etwa 2,0 g betragenden Rückstand ein Destillationsversuch gemacht.

Bis 100° ging Benzol über, von da bis 140° eine stark nach schwefliger Säure riechende Flüssigkeit, welche, mit Salpetersäure oxydirt, noch Chlorreaction gab. Im Kölbchen blieb ein schwarzer kohliger Rückstand.

3) *Einwirkung von Benzolsulfochlorid auf Benzolsulfosäure.*

Zu diesem Versuche machte sich die Darstellung von reiner Benzolsulfosäure nothwendig, die ich aus dem Baryumsalz *) durch Zersetzen desselben mit der genau berechneten Menge Schwefelsäure darstellte.

---

*) Um die genau äquivalente Menge Schwefelsäure, welche zur Umsetzung nothwendig war, berechnen zu können, habe ich das von mir dargestellte Baryumsalz auf seinen Gehalt an Krystallwasser untersucht und denselben einmal zu 3,7 pC., ein zweites Mal zu 3,9 pC. gefunden. Dieses Wasser verliert das Salz vollständig beim Stehen über Schwefelsäure.

	Berechnet für $(C_6H_5SO_3)_2Ba + H_2O$	Gefunden 1.	Gefunden 2.
H_2O	3,8	3,7	3,9.

Das vom ausgeschiedenen Bleisulfat getrennte Filtrat wurde auf dem Wasserbad eingedampft und dann über Schwefelsäure gestellt. Anfangs zeigte die Säure wenig Neigung zum Krystallisiren, nach längerer Zeit aber schieden sich aus der syrupdick gewordenen Flüssigkeit farblose grofse Tafeln aus, die, wie aus nachstehender Wasserbestimmung hervorgeht, wasserhaltige Säurekrystalle waren.

6,74 g Säurekrystalle wurden in einem Kochfläschchen, zu dem ein gut schliefsender ausgetrockneter Kork zum Verschlufs beim Wägen bereit gehalten wurde, im Luftbad bei 100° bis zum constanten Gewicht erhitzt. Sie schmolzen dabei und verloren 1,28 g, entspr. 19 pC.

	Berechnet für $C_6H_5SO_3H + 2H_2O$	Gefunden
H_2O	18,6	19,0.

Dieses Resultat stimmt mit den bisher gemachten Angaben, nach welchen die Benzolsulfosäure mit $1^1/_2$ Mgt. Wasser krystallisiren soll, nicht überein. Die bei 100° im Luftbad bis zum constanten Gewicht getrocknete Säure ist etwas braun gefärbt, noch warm flüssig, erstarrt aber beim Erkalten im Exsiccator zu einer festen, schön strahlig krystallinischen Masse, die *so hygroskopisch* ist, dafs sie an gewöhnlicher Luft *sofort* feucht wird und schnell zerfliefst. In dieser Form ist sie übrigens auch durch andauerndes Erhitzen auf dem Wasserbad und Erkaltenlassen im Exsiccator zu erhalten.

Die Bestimmung des Schmelzpunkts dieser höchst wahrscheinlich wasserfreien Säure hat dieser ihrer aufserordentlichen Hygroskopicität halber ihre Schwierigkeiten. Sie gelang *da*durch, dafs das offene Röhrchen im Paraffinbad bei 100° längere Zeit erhitzt und dann schnell zugeschmolzen wurde.

(Berthelot giebt an, das Salz enthalte 3 Mgt. Krystallwasser.) Bei dieser Gelegenheit wurde auch das Kupfersalz dargestellt, welches in zartblauen, atlasglänzenden Schuppen krystallisirt und dessen Krystallwassergehalt zu 22,1 pC., entspr. 6 Mgt. gefunden wurde.

Den Schmelzpunkt derselben fand ich so zwischen 40 und 42°, ihren Erstarrungspunkt zwischen 38 und 36°.

Zu 5,46 g der bei 100° getrockneten, zu einer festen Krystallmasse erstarrten, für wasserfrei betrachteten Säure wurde *rasch*, um Wasseranziehung zu vermeiden, die vorher genau abgewogene äquivalente Menge Benzolsulfochlorid (6,09 g) zugesetzt. Da bei gewöhnlicher Temperatur keine Einwirkung stattfand, erwärmte ich die Mischung im Paraffinbad am umgekehrten Kühler mit vorgelegtem Chlorcalciumrohr anfangs bei 105 bis 110°, schliefslich bei 120° zwei Tage lang.

Zuerst traten Wassertröpfchen im Halse des Kochfläschchens auf, die von Zeit zu Zeit rasch mit Filtrirpapier entfernt wurden. Im weiteren Verlauf der Operation trat Salzsäureentwicklung auf. Nachdem diese vollständig aufgehört hatte, wurde die Umsetzung als erfolgt betrachtet und erkalten gelassen.

Der Inhalt des Kölbchens erstarrte nach einiger Zeit zu einer, namentlich auf der Oberfläche schön silberglänzenden strahligen Krystallmasse, die sich beim Schütteln als fester Klumpen von den Glaswandungen vollständig ablöste.

Zur Entfernung des etwa noch in dem Kölbchen vorhandenen Salzsäuregases wurde dasselbe einige Zeit umgekehrt unter eine Glasglocke über gebrannten Kalk gestellt und darauf eine Chlorbestimmung mit der Substanz vorgenommen.

0,14025 g Substanz lieferten 0,0085 Chlorsilber, entspr. 0,6 pC. Cl.

Die Verbrennung mit Kupferoxyd und vorgelegter Schicht Bleichromat ergab :

0,36975 g lieferten 0,58575 CO_2 und 0,134 H_2O.

	Berechnet für		Gefunden	Berechnet für
	$(C_6H_5SO_2)_2O$	$C_6H_5SO_3H$		$C_6H_5SO_3H + 2\,H_2O$
C	48,3	45,6	43,2	37,1
H	3,4	3,8	4,0	5,2.

Diese Zahlen, im Verein mit dem Umstande, dafs nur ganz geringe Mengen Chlor in der Substanz nachgewiesen waren, berechtigten vielleicht zu dem Schlusse, dafs die Umsetzung vollständig erfolgt sei und dafs nur Verunreinigungen die Ursache der von den berechneten Zahlen abweichenden Resultate seien. Deshalb mufste eine Reinigung der Substanz ins Auge gefafst werden. Zunächst stellte ich Versuche über die Löslichkeit derselben in wasserfreiem Aether, Benzin, Schwefelkohlenstoff und Alkohol an.

Aether löste sie leicht mit Hinterlassung eines geringen Rückstandes, Benzin löste keine Spur davon auf, Schwefelkohlenstoff gab eine milchige Emulsion und Alkohol löste die ganze Substanz mit dem Farbstoff auf. Nach diesen Versuchen wurde Aether als Lösungs- resp. Reinigungsmittel gewählt, die ganze Masse in wasser- und alkoholfreiem Aether gelöst, absitzen gelassen, von dem schwarzen Bodensatz abgegossen, der Aether im Wasserbad abdestillirt und das Kölbchen schnell über Schwefelsäure gestellt.

Da die Substanz auch nach längerem Stehen über Schwefelsäure nicht krystallisiren oder erstarren wollte, sondern eine dickflüssige ölige Consistenz behielt, wurde sie einige Tage unter die Luftpumpe gebracht und dann einer niedrigen Temperatur ausgesetzt.

Nach längerer Zeit hatten sich farblose Krystalle in Form von Säulen aus der hellbraun gefärbten zähen Flüssigkeit abgeschieden. Je mehr ich mir mit Rücksicht auf die beobachtete bedeutende Hygroscopicität der Substanz und die dickflüssige Consistenz der Mutterlauge der Schwierigkeiten bewufst war, die Krystalle frei von der Mutterlauge und unverändert zum Zweck der Analyse in das Verbrennungsrohr zu bringen, um so sorgfältiger wurden die Vorkehrungen getroffen, dies zu erreichen.

Unter einer Glasglocke über Schwefelsäure liefs ich die

Mutterlauge, die übrigens in dem untergestellten Schälchen auch bald erstarrte, mehrere Tage lang abtropfen, dann wurden die Krystalle in dem zugekorkten Kölbchen geschmolzen, rasch in ein trockenes Bechergläschen ausgegossen, das schon bereit gehaltene erwärmte Röhrchen hineingestellt, das Ganze sofort wieder in den Exsiccator gesetzt und das Röhrchen schnell zugeschmolzen.

Trotz aller dieser Vorsichtsmafsregeln, die die Wasseranziehung auf ein Minimum beschränken mufsten, gab die Verbrennung das wenig befriedigende nachstehende Resultat :

0,2973 g Substanz lieferten 0,4792 CO_2 und 0,14575 H_2O, entspr. 44,0 pC. C und 5,4 pC. H.

Zur Schwefelbestimmung wurde das nach dem Ausgiefsen der geschmolzenen Krystalle in dem Kölbchen Hängengebliebene verwandt.

0,6142 g Substanz lieferten 0,8002 $BaSO_4$.

	Berechnet für $(C_6H_5SO_2)_2O$	Gefunden
S	21,5	17,9.

Die von den Krystallen abgelaufene Mutterlauge war, wie erwähnt, bald erstarrt und zwar zu einer krümelig krystallinischen Masse, die nicht nur in ganz eigenthümlicher Weise an den senkrechten Wandungen des Krystallisationsschälchens hinaufgekrochen war, sondern sich auch in der Mitte 2 cm hoch aufgethürmt hatte, und wurde ebenfalls analysirt.

0,1684 g Substanz lieferten 0,257 CO_2 und 0,07425 H_2O, entspr. 41,6 pC. C und 4,9 pC. H.

Diese analytischen Resultate zeigen, dafs das erhaltene Product mehr oder weniger wasserhaltige Säure, nicht aber das Anhydrid war.

Die aufserordentliche Hygroscopicität der Benzolsulfosäure macht sie nach diesen Versuchen als Material zur Darstellung des Anhydrids also ungeeignet.

4) *Einwirkung von Benzolsulfochlorid auf benzolsulfosaures Silber.*

Farblose Krystalle von wasserhaltiger Benzolsulfosäure wurden in Wasser gelöst, mit frisch gefälltem Silbercarbonat übersättigt, die filtrirte Lösung im Wasserbad zur Trockne verdampft und das so erhaltene Silbersalz im Luftbad allmählich bis auf 150° erhitzt.

Dieses Salz ergab bei der Analyse einen Silbergehalt von 40,4 pC. gegenüber 40,7 pC. berechnetem und konnte daher als vollkommen wasserfreies Salz betrachtet werden.

5,6 g von diesem trockenen Silbersalz, fein zerrieben, wurden mit 3,5 g Benzolsulfochlorid (berechnet 3,72 g) in ein Rohr eingeschlossen und allmählich auf 160° erhitzt. Etwa zwischen 150 und 160° trat deutliche Umsetzung ein, daher wurde die Temperatur 24 Stunden lang auf 160° erhalten. Der Inhalt des Rohrs war beim Erkalten fest geworden und zeigte eine über dem gebildeten Silberchlorid gelagerte, *farblose*, strahlig krystallinische Masse.

Da das Product mit Aether ausgezogen werden sollte, waren, um jegliche Wasseranziehung durch Verdampfen des Aethers nach Möglichkeit zu verhüten, die Vorbeitungen zum Filtriren in folgender Weise getroffen : In einem mit Glasstöpsel versehenen Exsiccator war über Schwefelsäure eine trockene Kochflasche und auf dieser ein Trichter mit Faltenfilter *so* aufgestellt, dafs die Flüssigkeit bei Abnahme des Stöpsels direct auf das innerhalb des Exsiccators befindliche Filter gegossen und derselbe sofort wieder geschlossen werden konnte. Aufserdem waren Korke von verschiedener Gröfse und ein passender starker Gummischlauch mit Quetschhahn für den Fall, dafs das Rohr schief absprang, in einem anderen Exsiccator ausgetrocknet, bereit. Auch der anzuwendende, bereits früher mit Natrium behandelte Aether war

Tags zuvor nochmals wiederholt mit Natrium behandelt und vollkommen wasser- und alkoholfrei.

Nachdem das Rohr abgesprengt war, wurde es schnell zu $^3/_4$ mit Aether gefüllt, mit Gummischlauch und Quetschhahn verschlossen und geschüttelt. Da die Lösung der Masse aber äufserst langsam vor sich ging, wurde sie durch Erwärmen des Rohrs im Wasserbad auf 30° unterstützt und vor dem Filtriren erkalten gelassen.

Bei diesem Erkalten schieden sich vollkommen farblose, stark lichtbrechende, ungefähr einen Centimeter lange, monokline Säulen zahlreich aus der ätherischen Lösung aus, die bei der wirklichen Trockenheit der angewandten Materialien wohl zweifellos nichts anderes sein konnten, als das Anhydrid der Säure.

Durch Erwärmen wurden diese Krystalle wieder gelöst, die Lösung mit gröfst möglicher Geschwindigkeit in oben beschriebener Weise filtrirt, neuer Aether auf den Rückstand gegossen und wie zuerst verfahren, bis sich die Masse von den Wandungen abgelöst hatte und sich alles Chlorsilber pulverförmig in dem Rohr befand. Die sich aus dem Filtrat anfangs abscheidenden kleinen Krystalle waren nach 24 Stunden wieder vollständig verschwunden. Daher wurde ein Theil des Aethers unter Verschlufs der Vorlage mit Chlorcalciumrohr abdestillirt und das Gefäfs, mit einer Kältemischung aus Schnee und Kochsalz umgeben, eine Nacht hindurch stehen gelassen.

Trotzdem hatte sich keine Spur von Krystallbildung wieder gezeigt. Nun wurde der Aether aus dem Wasserbad vollständig abdestillirt und das Destillationsgefäfs mit dem Rückstand längere Zeit über Schwefelsäure gestellt. Doch so waren keine Krystalle wieder zu erhalten.

Der gegen Ende des Destillirens dunkelbraun gewordene Rückstand wurde jetzt, da die Hoffnung, aus demselben Kry-

stalle zu gewinnen, aufgegeben war, mit Wasser versetzt in der Absicht die Säure wieder zu erhalten.

Da er sich aber nur theilweise in Wasser löste, lag die Annahme nahe, dafs sich Benzolsulfosäureäther gebildet hatte. Um dies zu constatiren, wurde der Rückstand mit Wasser und der letzte Rest, der schwer in Lösung ging, unter Zusatz von Natronlauge destillirt. In dem oft, zuletzt über gebranntem Kalk, rectificirten Destillat konnte Alkohol nicht nur durch die Brennbarkeit desselben, sondern auch durch die Jodoformreaction nachgewiesen werden.

Durch Eindampfen der mit Wasser erhaltenen Lösung wurde reine Benzolsulfosäure, durch Neutralisation des letzten Destillationsrückstands mit Salzsäure, Eindampfen zur Trockne und Ausziehen des dabei zurückbleibenden Salzes mit siedendem Alkohol aber ein aus dieser Lösung beim Erkalten in schönen atlasglänzenden Schuppen krystallisirendes Salz erhalten, das, bei 105° getrocknet und dann analysirt, folgenden Natriumgehalt zeigte :

0,174 g Substanz gaben 0,06775 Na_2SO_4.

	Berechnet für $C_6H_5SO_3Na$	Gefunden
Na	12,8	12,6,

also benzolsulfosaures Natrium war.

Dies beweist, dafs in der That bei der Einwirkung von Benzolsulfochlorid auf benzolsulfosaures Silber eine Bildung von Anhydrid stattgefunden haben mufs, denn nur dieses konnte sich mit dem Aethyläther zu Benzolsulfosäureäther vereinigen.

Spätere Versuche werden zu zeigen haben, ob durch die Anwendung eines anderen Lösungsmittels die Isolirung des Anhydrids gelingen wird.

Ueber Volumveränderungen während des Schmelzens;

von *Robert Schiff.*

(Hierzu Tafel II.)

Unter den verschiedenen in Vorschlag gebrachten Methoden, um die Volumveränderungen der Substanzen während des Schmelzprocesses zu messen, zieht diejenige von H. Kopp*) vor allem unsere Aufmerksamkeit auf sich.

Die Beobachter, welche sich vor ihm und unter Anwendung verschiedener Apparate mit ähnlichen Untersuchungen beschäftigt haben, sind vorzugsweise Nasmyth**), Dulong und Petit***) und Dulong und Mitscherlich†).

Kopp's Methode ist allgemein bekannt und findet sich fast in allen ausführlicheren Lehrbüchern der Physik beschrieben. Die in ein gewogenes Glasröhrchen eingegossene und darin erstarrte Substanz wird in ein Reagensrohr gebracht, welches mit einer die Substanz nicht lösenden Flüssigkeit gefüllt ist, deren specifisches Gewicht und Ausdehnungsverhältnisse genau bekannt sind. Hierauf wird das Reagensrohr mit einem Stopfen verschlossen, durch dessen Bohrung eine calibrirte Capillarröhre geht.

Aus den bekannten Gewichten der beiden Glascylinder, des Stopfens mit Röhre, der Substanz und der Flüssigkeit und aus den vorher bestimmten specifischen Gewichten aller dieser Theile läfst sich das specifische Gewicht und das Volum der angewandten Substanz bei beliebigen Temperaturen berechnen.

---

*) H. Kopp, diese Annalen **93**, 129.

) Nasmyth, Pogg. Ann. **9, 610.

***) Dulong und Petit, Ann. chim. phys. [2] **7**, 139.

†) Dulong und Mitscherlich, Pogg. Ann. **1**, 127; **10**, 148.

Zu diesem Zwecke erwärmt man den Apparat in einem Bade auf die gewünschte Temperatur, nimmt soviel Flüssigkeit aus der Capillare weg, dafs der Meniskus bei irgend einer Marke einsteht und wägt nach dem Erkalten, um die im Apparat noch enthaltene Flüssigkeitsmenge zu kennen.

Beobachtet man hierauf die Bewegungen des Meniskus in der Capillarröhre bei langsam aufsteigenden Temperaturen, so kann man aus der scheinbaren Ausdehnung der Dilatometerflüssigkeit in der Capillaren den Ausdehnungscoëfficienten der angewandten Substanz berechnen.

Nach dieser Methode bestimmte Kopp für eine Anzahl von Substanzen das Volum beim Schmelzpunkte im festen Zustande sowohl, als im flüssigen, und gelangte so zur Kenntnifs der Volumveränderungen der Substanzen während des Schmelzprocesses.

Wenn auch diese Methode, gehandhabt von einem so ausgezeichneten Experimentator, gute Resultate gegeben hat, so hängen derselben dennoch einige Mängel an, welche unter gewissen, nicht gerade seltenen Umständen, die Messungen äufserst schwierig, um nicht zu sagen unmöglich machen.

1) Vor allen Dingen ist es ungemein schwer für jede Substanz eine Flüssigkeit ausfindig zu machen, welche ein geringeres specifisches Gewicht als die Substanz besitzt, einen hohen Siedepunkt hat und welche auch in der Hitze die Substanz nicht im mindesten auflöst; eine Flüssigkeit endlich, deren specifisches Gewicht und deren Ausdehnungsgesetz für die ganze Thermometerscala genau bekannt sind.

Es wäre ohne Zweifel viel vortheilhafter, was übrigens auch schon Kopp hervorhob, wenn man in allen Fällen Quecksilber als Dilatometerflüssigkeit anwenden könnte. Diefs wäre jedoch ohne eine radicale Aenderung der Methode Kopp's natürlich nicht möglich.

2) Die Methode Kopp's erheischt eine lange Reihe von Wägungen zur Bestimmung der specifischen Gewichte und Ausdehnungscoëfficienten, welche natürlich die Beobachtungsfehler vermehren.

3) Es ist fast unvermeidlich, dafs Luft in den Apparat gelangt, welche, besonders so lange sich die Substanz noch im starren Zustande befindet, die Beobachtungsresultate nicht unbedeutend beeinflussen mufs.

Die Substanzen werden in einem kleinen Glascylinder, in welchem sie erst geschmolzen wurden und wieder erstarrt sind, in den Apparat eingeführt. Nun habe ich bemerkt, dafs die so erhaltenen kleinen Cylinder erstarrter Substanz in Folge der die Solidification fast ausnahmslos begleitenden Contraction, einen äufserst feinen Luftkanal in sich bergen, welcher den ganzen Substanzcylinder axial durchdringt und nach allen Seiten verästelt ist. In diese feinen Ritze, wie auch in den engen ringförmigen Raum, welcher sich während des Erstarrens zwischen der inneren Wand der Glasröhre und der äufseren Oberfläche des starren Substanzcylinders fast stets bildet, kann die Dilatometerflüssigkeit in den meisten Fällen nicht eindringen, so dafs das für den festen Zustand beobachtete Volum ein zu grofses sein mufs. Auch mufs der Ausdehnungscoëfficient durch die kleine auf diese Weise eingeführte Luftmenge wohl etwas fehlerhaft beobachtet werden.

Um diesem Mifsstand zu begegnen müfste man, wenigstens so scheint es auf den ersten Blick, die Dilatometer im luftleeren Raume füllen.

Ich war also bestrebt eine einfache Methode ausfindig zu machen, welche bei aller erforderlichen Genauigkeit folgenden Bedingungen genügt:

1) Anwendung des Quecksilbers als Dilatometerflüssigkeit;

2) Verringerrung der Anzahl von Wägungen, Dichtigkeitsbestimmungen u. s. w.;

3) Beschickung des Dilatometers im luftleeren Raum.

Ich werde nun meine Methode beschreiben, welche, wie ich glaube, allen diesen Anforderungen genügt.

Figur 1, Taf. II zeigt den angewandten Dilatometer, welcher in untadelhafter Beschaffenheit von F. Müller, Dr. H. Geifsler's Nachfolger, in Bonn ausgeführt wurde.

Das Instrument (vgl. Taf. II) besteht aus einem etwa 2 cbcm fassenden cylindrischen Behälter, welcher auf das umgebogene Ende einer caliberfesten Capillarröhre genau aufgeschliffen ist. Die Röhre ist mit einer Theilung in $^1/_5$ mm versehen und endigt in Form eines kleinen Trichters. Der Glaskörper ist in der Weise auf die Röhre angepafst, dafs er stets genau das gleiche Volum in sich schliefst, was natürlich einen ausgezeichneten Schliff voraussetzt. Die drei unten mitgetheilten Messungen des Rauminhalts des Dilatometers bis zum Theilstrich Null der Skala legen von der Brauchbarkeit des angewandten Apparats genügend Zeugnifs ab. Dabei ist zu bemerken, dafs die ersten beiden Messungen gleich Anfangs, die dritte hingegen erst nach Vollendung aller hier mitgetheilten Beobachtungen ausgeführt wurde.

Bevor ich jedoch auf die verschiedenen Zahlenangaben eingehe, wird es besser sein den Gebrauch des Instruments und die betreffenden Berechnungen zu besprechen.

Nach Feststellung des Gewichts des leeren Dilatometers bringt man in den abgetrennten Hohlkörper eine gewisse Menge Substanz, welche durch Eintauchen des Gläschens in warmes Quecksilber geschmolzen wird. Ist die Substanz wieder erstarrt, so wägt man, um deren Menge zu kennen. Hierauf füllt man, in unten zu besprechender Weise, den aufrecht gestellten Hohlkörper vollständig mit reinem Quecksilber an und hakt die umgebogene Capillare in dessen Hals ein. Das durch die Dicke des Glases verdrängte Quecksilber steigt in die Capillarröhre und füllt dieselbe zum Theil an, so dafs

jetzt der untere Theil des Apparats vollständig mit Substanz und Quecksilber angefüllt ist. Durch abermalige Wägung erfährt man die eingeführte Quecksilbermenge und nun befestigt man den Apparat in der auf der Zeichnung angegebenen Lage in einem doppelten Glycerinbad.

Es sei nun das spec. Gewicht der angewandten Substanz etwa bei 0^0 zu bestimmen.

Setzen wir :

V_o' = Rauminhalt des Hohlkörpers bei 0^0 bis zum ersten Theilstrich der Skala.

v_o = Rauminhalt bei 0^0 entsprechend jedem Millimeter der Skala.

$V_o = (V_o' + nv_o)$ Gesammtvolum von Quecksilber plus Substanz (bei 0^0).

K = Ausdehnungscoëfficient des Glases.

S_o = Spec. Gewicht des Quecksilbers bei 0^0.

s_o = Spec. Gewicht der Substanz bei 0^0.

P = Gewicht des Quecksilbers im Apparat.

p = Gewicht der Substanz im Apparat,

so haben wir :

$$V_o = \frac{P}{S_o} + \frac{p}{s_o}$$

und da s_o gesucht wird :

$$s_o = \frac{p}{V_o - \frac{P}{S_o}}.$$

Wird nun das spec. Gewicht der Substanz bei t^0 gesucht, so hat man :

$$V_t (1 + Kt) = \frac{P}{S_t} + \frac{p}{s_t} \text{ und somit :}$$

$$s_t = \frac{p}{V_t (1 + Kt) - \frac{P}{S_t}}.$$

Die Constanten des angewandten Dilatometers sind :

I. Rauminhalt 1 mm der Capillare entsprechend:

Durch Verschiebung eines Quecksilberfadens in der Capillare fand sich dieselbe vom Theilstrich Null bis zum Theilstrich 70 genau caliberfest. In diesem Punkte verengt sie sich plötzlich ein wenig, bleibt jedoch alsdann in ihrer ganzen Länge constant. Man mufs somit den Rauminhalt bestimmen, welcher einem Millimeter der Skala, sowohl unterhalb als oberhalb des Theilstriches 70, entspricht.

1,2135 g Hg bei 16,2° entsprechen:
329,2 mm unterhalb 70;
337,6 „ oberhalb 70.

Hieraus berechnet sich:
unterhalb 70, ein Millimeter = 0,0002719 cbcm bei 0°;
oberhalb 70, „ „ = 0,0002652 „ „ 0°.

II. Rauminhalt des Hohlkörpers bei 0° bis zum Anfang der Theilung:

1) Das Quecksilber steht beim Theilstrich 89,2 (ganz im Eis),
Corrig. Gewicht des Quecksilbers 30,7752 g,
Inhalt des Hohlkörpers = 2,24206 cbcm bei 0°.

2) Das Quecksilber steht bei 102,0 (im Eis),
Corrig. Gewicht des Quecksilbers 30,8211 g,
Inhalt des Hohlkörpers = 2,24205 cbcm bei 0°.

3) Nach etwa 4 Monaten und nach Ausführung aller Messungen.
Das Quecksilber steht bei 62,0 (im Eis).
Corrig. Gewicht des Quecksilbers 30,7425 g,
Inhalt des Hohlkörpers = 2,2432 cbcm bei 0°.

III. Ausdehnungscoëfficient des Glases.

Inhalt des Hohlkörpers bei 0° = 2,24206 cbcm,
„ „ „ bei 99,5° = 2,24792 cbcm; B_0 = 746,4 mm.

$$K = \frac{2{,}24792 - 2{,}24206}{2{,}24206 . 99{,}5} = 0{,}0000263.$$

Es ist dies für die Ausdehnung des Natronglases zwischen 0° und 100° ein mit den Messungen Regnault's und Anderer gut übereinstimmender Werth.

Mittelst dieser Constanten ist es nun ein Leichtes, die Volume und spec. Gewichte der Substanzen bei beliebigen

Temperaturen zu bestimmen; bevor ich jedoch die einzelnen Beobachtungen mittheile, erlaube ich mir die Methode kurz zu beschreiben, nach welcher ich das Dilatometer im luftleeren Raume fülle. Der hierzu angewandte Apparat wird durch Figur 2, Taf. II, versinnlicht.

Nachdem das Dilatometergefäſs in oben angegebener Weise mit Substanz gefüllt und gewogen ist, wird dasselbe an ein dünnes Holzstäbchen angebunden und in ein dickwandiges Reagirrohr eingeführt. Letzteres ist mit einer Seitenröhre (b) versehen, welche zu einer guten Quecksilberluftpumpe führt. Das Reagirrohr wird mit einem Gummipropf hermetisch verschlossen, durch dessen Bohrung eine gebogene Glasröhre geht, deren inneres Ende gerade über die Mündung des Dilatometergefäſses zu stehen kommt. Das andere Ende (a) wird mittelst eines Stücks dickwandigen Kautschukschlauchs mit einem kleinen conisch verjüngten Glasröhrchen verbunden, welches unter reines Quecksilber taucht, Der Schlauch kann durch einen Schraubenquetschhahn verschlossen werden.

Man öffnet den Quetschhahn, verbindet b mit der Luftpumpe und fängt an zu entleeren. Wenn das Quecksilber etwa $^1/_3$ der Röhre a angefüllt hat, schlieſst man den Quetschhahn und hält so das Quecksilber stationär, während man fortfährt Luft auszupumpen. Man läſst das Dilatometergefäſs ungefähr 10 Minuten lang in der äuſsersten erreichbaren Luftleere, damit alle Luft vollständig aus den mikroskopischen Ritzen der Substanz entweiche, in welchen, wie wir wissen, die Luft nur sehr langsam circulirt. Hierauf wird der Quetschhahn langsam geöffnet. Das Quecksilber erfüllt die Röhre a und stürzt direct in das Dilatometergefäſs, wobei sich das wohlbekannte Geräusch hören läſst, welches den Anprall des Quecksilbers gegen die Wände eines leeren Gefäſses begleitet. Ist das kleine Gefäſs so weit gefüllt, daſs eine Quecksilber-

kuppe über seiner Mündung steht, so hebt man die Verbindung mit der Luftpumpe auf. Mit dem Eindringen der Luft in den Apparat fällt das Quecksilber in dem Halse des Dilatometergefäfses und man sieht wie das Quecksilber durch den Luftdruck in alle kleinen Oeffnungen und Ritze der Substanz geprefst wird, wohin es sonst nicht hätte eindringen können.

Macht man dieses Experiment mit einem kleinen Substanzcylinder, wie sie Kopp anwandte, nimmt ihn hierauf aus dem Apparate und schneidet ihn mit dem Messer senkrecht zur Axe in eine Anzahl von Scheiben, so sieht man, dafs eine jede derselben förmlich injicirt ist mit Quecksilberkügelchen, welche in Form eines viel verästelten Sternes angeordnet sind und sich in der Mitte zu einem ziemlich bedeutenden Metalltropfen vereinigen.

Diese Beobachtung zeigt, dafs das Anfüllen des Dilatometers im luftleeren Raum eine Nothwendigkeit ist.

Man glaube jedoch nicht, dafs diese Bedingung genüge, um der Genauigkeit der Resultate sicher zu sein. Weiter unten werde ich auf einige Schwierigkeiten hinweisen, welche ich für fast unüberwindlich halte.

Ist nun das Dilatometergefäfs angefüllt, so nimmt man es aus dem Apparat heraus, setzt das Capillarrohr ein, dreht das Instrument herum und befestigt es in einem doppelten Glycerinbad, welches mit Rührer und zwei genauen, untereinander stimmenden Thermometern versehen ist. Das Bad wird durch eine kleine Gasflamme erwärmt und durch Reguliren derselben bringt man es leicht dahin, die Temperatur in beliebigen Punkten beliebig lange constant zu halten. Das Glycerinbad ist hoch genug, um die ganze Capillare des Dilatometers aufnehmen zu können.

Beobachtet man nun den Stand des Quecksilbers erst bei 0°, dann bei einer Reihe von Temperaturen bis zum Schmelz-

punkt der Substanz, hierauf gleich oberhalb des Schmelzpunktes und so weiter, so sollte es scheinen, als ob man mit Leichtigkeit und Genauigkeit bestimmen könnte:

1) das Volum und spec. Gewicht bei 0°;
2) Den Ausdehnungscoëfficienten im starren Zustand;
3) die Volumveränderung während des Schmelzens;
4) den Ausdehnungscoëfficienten der geschmolzenen Substanz.

Leider habe ich mich jedoch überzeugen müssen, dafs diese sowohl wie auch jede ähnliche Methode nur tauglich sein kann zur Bestimmung:

1) des spec. Gewichts der flüssigen Substanz beim Schmelzpunkt, und
2) des Ausdehnungscoëfficienten der flüssigen Substanz.

Zur Bekräftigung dieser Behauptung sei es mir erlaubt, einige Beobachtungen anzuführen.

Das Dilatometer war in der angegebenen Weise mit Dinitrobenzol (Schmelzpunkt 89 bis 89,1°) und Quecksilber gefüllt. Beim Erhitzen stieg das Quecksilber lange Zeit regelmäfsig in der Capillare auf. Bei etwa 85° C. blieb der Meniskus plötzlich stehen, kurz darauf ging er rasch um 110 bis 120 mm zurück.

Inzwischen war die Temperatur auf 90,4° gestiegen. Die Substanz schmilzt, im Gefäfs ist keine Spur eines Luftbläschens zu entdecken und während des Schmelzens steigt der Meniskus rasch um etwa 200 mm, worauf er bis auf weitere Temperaturerhöhung constant bleibt.

Beim Studium des Bromcamphers (Schmelzpunkt 76°) stand der Meniskus beim Theilstrich 180 (Temperatur = 0, der ganze Apparat im Schnee). Beim Erhitzen traten die soeben beschriebenen Erscheinungen in derselben Reihenfolge wieder ein. Als nach vollständiger Schmelzung der Apparat

wieder in den Schnee gesenkt wurde, stellte sich der Meniskus beim Theilstrich 6 ein.

Man sieht also, dafs anscheinend dieselbe Gewichtsmenge Substanz und Quecksilber, bei genau der gleichen Temperatur, absolut verschiedene Räume eingenommen hat, wenn zwischen den beiden Messungen Schmelzung und Wiedererstarrung eingetreten war.

Es scheint als ob, selbst nach vollständiger Eliminirung der Luft aus dem Inneren der festen Substanz, der Luftdruck nicht genüge, um das Quecksilber in alle Ritze der Substanz einzupressen; aber wenn diese Ritze sich beim Erwärmen erweitern, tritt die Dilatometer-Flüssigkeit in dieselbe ein, so dafs es den Anschein hat, als ob die Substanz sich zusammengezogen habe. Sollte dies nicht die Erklärung sein für einige von E. Wiedemann*) beim Studium der Ausdehnung gewässerter Salze gemachten Beobachtungen, welche er als auf einer Contraction der Volumina beruhend betrachtet?

Ich hoffte diese Fehlerquelle umgehen zu können, indem ich die Substanz im regelmäfsig gefüllten Dilatometer über dem Quecksilber erst schmolz, wieder erstarren liefs und dann erst das Anfangsvolum bei 0^{0} bestimmte. Aber obgleich hier die Irrthümer geringer ausfallen, so sind sie doch zu bedeutend, um vernachlässigt werden zu können.

Auch hier führe ich einige Beobachtungsergebnisse an.

Der in gewohnter Weise mit Substanz und Quecksilber gefüllte Dilatometer wurde im Bad über den Schmelzpunkt der Substanz erwärmt. Wie immer war über der verflüssigten Substanz keine Spur einer Luftblase zu entdecken.

Abgekühlt und in Wasser von 10^{0} getaucht, bleibt der Meniskus stehen beim Theilstrich 201

Wieder geschmolzen und wieder in Wasser von derselben Temperatur gebracht, steht der Meniskus bei 235

---

*) E. Wiedemann, Ann. d. Physik u. Chemie 17 (1882).

Dasselbe wiederholt, Meniskus bei	. . . .	220
Nochmals wiederholt, Meniskus bei	. . . .	243
Abermals wiederholt, Meniskus bei	. . . .	210
Letzte Wiederholung, Meniskus bei	. . . .	251.

Aus diesen Zahlen ist klar ersichtlich, dafs die Substanzen, auch wenn sie im Inneren einer Quecksilbermasse erstarren, nicht immer das gleiche Volum einnehmen, vielmehr werden sich, je nach kleinen Modalitäten des Erstarrens, in ihrem Inneren kleine Hohlräume bilden, in welche die Dilatometerflüssigkeit nicht eindringen kann.

Ich habe mittelst einer Reihe von Beobachtungen zu ergründen versucht, ob etwa irgend ein Zusammenhang existire zwischen dem scheinbaren Volumen einer Substanz und der Schnelligkeit, mit welcher sie sich abgekühlt hat und erstarrt ist; meine Bemühungen sind jedoch erfolglos geblieben.

Nach dem Gesagten ist es klar, dafs ich auf genaue Messungen des Volumens fester Substanzen und deren Ausdehnung verzichten und mich begnügen mufste, das spec. Gewicht der flüssigen Substanzen bei ihrem Schmelzpunkt und ihre Ausdehnung nahe oberhalb dieses Punkts zu bestimmen.

Ich glaube, dafs wenn man das Volum und den Ausdehnungscoëfficienten einer festen krystallinischen Substanz genau bestimmen will, man entweder einen grofsen, durchsichtigen, vollständig homogenen Krystall in das Dilatometer einführen, oder auch an einem kleineren Krystall die drei Linearausdehnungen nach Fizeau's Methode der Interferenzstreifen bestimmen müfste.

Nach den Untersuchungen von F. Krafft*) hat die Bestimmung des spec. Gewichts flüssiger Substanzen bei ihrem Schmelzpunkt ein besonderes Interesse gewonnen.

---

*) F. Krafft, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **15**, 1711 u. f.

Beim Studium der spec. Gewichte beim Schmelzpunkt der hochmolecularen gesättigten Kohlenwasserstoffe der Fettreihe fand Krafft, dafs dieselben alle nahezu einander gleich sind, und dafs aufserdem das auf den Schmelzpunkt bezogene Molecularvolum dieser Kohlenwasserstoffe und der entsprechenden Acetone und Säuren, für einen Zuwachs von CH_2 im Moleculargewicht einen nahezu constanten Zuwachs von 18 Einheiten im Volum zeigen. Er fafst seine Beobachtungen in folgendem Satz zusammen: „Das Molecularvolumen von procentisch und thermisch vergleichbaren Flüssigkeiten ist dem Moleculargewicht direct proportional.“

Es war daher nicht ohne Interesse zu untersuchen, ob die von F. Krafft aufgestellte Regel allgemeinerer Anwendung fähig sei.

Für alle hier angeführten, chemisch reinen Substanzen habe ich das Gesammtvolum von Substanz und Quecksilber in nächster Nähe beim Schmelzpunkt bestimmt und dann, bei langsam ansteigender Temperatur, in kleinen Zwischenräumen noch 5 bis 6 Ablesungen gemacht, bis zu einer Entfernung von etwa 15 bis 20° über dem Schmelzpunkt. Es war leicht mit diesen Daten Interpolationsformeln zu entwickeln, mittelst welcher das spec. Gewicht der flüssigen Substanz beim Schmelzpunkt genau zu ermitteln war.

In vielen Fällen war die Curve, welche die Aenderungen des spec. Gewichts mit der Temperatur ausdrückt, eine Gerade, so dafs ein Ausdruck von der Form:

$$D_t = a + bt$$

genügte. Häufig berechnete ich aber auch Ausdrücke von folgender Form:

$$D_t = a + bt + ct^2 \ldots\ldots$$

Für einige der Substanzen werde ich ausführlich alle Daten der Beobachtung anführen, später aber, um nicht gar

zu weitläufig zu sein, beschränke ich mich auf die Angabe der Interpolationsformeln und der gefundenen Constanten.

Die angewandten Abkürzungen sind:

D_t = spec. Gewicht bei t^0;

t = Temperaturangabe des Thermometers;

δ = Differenz zwischen t und dem Schmelzpunkt;

M = Moleculargewicht;

$\frac{M}{D}$ = Molecularvolum bezogen auf den Schmelzpunkt.

Die Formeln geben die spec. Gewichte zwischen dem Schmelzpunkt und 15 bis 20⁰ oberhalb.

Wo von anderen Beobachtern Bestimmungen vorlagen, sind dieselben zum Vergleiche beigesetzt.

I. *Dinitrobenzol*, $C_6H_4(NO_2)_2$.

Schmelzpunkt 89 bis 89,1⁰.

Substanz 1,7219 g; Hg 13,5616 g.

Directe Beobachtungen:

t	Steighöhe in mm
89,8	91,4
90,4	94,0
94,5	110,5
98,1	125,9.

$$D_t = 1{,}3690 - 0{,}000995\,\delta - 0{,}00000613\,\delta^2.$$

$$\delta = (t - 89{,}1^0).$$

Hiermit berechnet sich:

t	D gefunden	D berechnet mit der Formel
89,8	1,3684	1,36833
90,4	1,3677	1,36770
94,5	1,3635	1,36350
98,1	1,3596	1,35960.

$D_{89,1} = 1{,}3690$; M = 167,66.

$$\frac{M}{D} = 122{,}47.$$

II. *Thymol*, $C_{10}H_{14}O$.

Schmelzpunkt 49,2 bis 49,3⁰.

Substanz 1,4975 g; Hg 9,2020 g.

Beobachtungen :

t	Steighöhe in mm
51,4	62,4
54,9	80,5
58,3	98,2
64,0	130,8.

$$D_t = 0{,}94994 - 0{,}00073269\ \delta - 0{,}000001739\ \delta^2.$$
$$\delta = (t - 49{,}3),$$

womit man berechnet :

t	D gefunden	D berechnet
51,4	0,9484	0,9484
54,9	0,9461	0,9458
58,3	0,9429	0,9431
64,0	0,9388	0,9388.

$$D_{49,3} = 0{,}9499;\quad M = 149{,}66.$$
$$\frac{M}{D} = 157{,}55.$$

III. *Alphatoluylsäure*, $C_6H_5\text{–}CH_2\text{–}COOH$.

Schmelzpunkt 76,4°,

Substanz 1,7900 g ; Hg 8,2319 g.

Beobachtungen :

t	Steighöhe in mm
76,6	66,5
79,1	76,8
79,9	80,8
86,2	113,1
89,5	129,9.

$$D_t = 1{,}08475 - 0{,}00086082\ \delta - 0{,}00000186\ \delta^2.$$
$$\delta = (t - 76{,}4).$$

womit man berechnet ;

t	D gefunden	D berechnet
76,6	1,0843	1,0845
79,1	1,0826	1,0824
79,9	1,0819	1,0818
86,2	1,0765	1,0765
89,5	1,0738	1,0738.

Möller und Strecker (diese Annalen **113**, 64) fanden $D_{88} = 1{,}0778$.
Mit meiner Formel berechnet man . . . . $D_{88} = 1{,}0791$.

$$D_{76,4} = 1{,}0847;\quad M = 135{,}68.$$
$$\frac{M}{D} = 125{,}08.$$

IV. *Nitrotoluol,* $C_7H_7NO_2$ (1, 4).

Schmelzpunkt 54°.

Substanz 1,7756 g; Hg 9,2169;

t	Steighöhe in mm
55,4	78,0
59,3	95,8
62,3	110,0
66,0	129,8.

$$D_t = 1,12316 - 0,0006848\,\delta - 0,0000158\,\delta^2.$$

$$\delta = (t - 54^0),$$

womit man berechnet:

t	D gefunden	D berechnet
55,4	1,1225	1,1225
59,3	1,1192	1,1194
62,3	1,1169	1,1169
66,0	1,1134	1,1134.

$$D_{54} = 1,1231;\ M = 136,71.$$

$$\frac{M}{D} = 121,72.$$

V. *Anethol,* $C_{10}H_{12}O$.

Schmelzpunkt 21,3°.

Substanz 1,4794 g; Hg 10,0978 g.

$$D_t = 0,9887 - 0,0010125\,\delta - 0,00001027\,\delta^2.$$

$$\delta = (t - 21,3).$$

Saussure findet bei 25° $D_{25} = 0,9849$.

Nach meiner Formel berechnet sich $D_{25} = 0,9851$.

$$D_{21^1/_3} = 0,9887;\ M = 147,66.$$

$$\frac{M}{D} = 149,34.$$

VI. *Dibenzyl,* $C_{14}H_{14}$.

Schmelzpunkt 52,3°.

Substanz 0,6397 g; Hg 22,6725 g.

$$D_t = 1,0423 - 0,0002917\,\delta - 0,000029059\,\delta^2.$$

$$\delta = (t - 52,3).$$

$$D_{52^1/_3} = 1,0423;\ M = 181,58.$$

$$\frac{M}{D} = 174,21.$$

VII. *Naphtalin,* $C_{10}H_8$.

Schmelzpunkt 79,9 bis 80°.

Substanz 1,5058 g; Hg 9,7151 g.

$$D_t = 0,9777 - 0,0002676\,\delta - 0,000059538\,\delta^2.$$

$$\delta = (t - 80).$$

Kopp findet $D_{79,2} = 0{,}9778$.

$$D_{79,9} = 0{,}9777; \quad M = 127{,}7.$$

$$\frac{M}{D} = 130{,}61.$$

VIII. *Diphenyl*, $C_{12}H_{10}$.

Schmelzpunkt 70,5°.

Substanz 1,4410 g; Hg 11,0337 g.

$$D_t = 0{,}99606 - 0{,}000814\,\delta + 0{,}0000005\,\delta^2.$$

$$\delta = (t - 70{,}5).$$

$$D_{70,5} = 0{,}9961; \quad M = 153{,}64.$$

$$\frac{M}{D} = 154{,}25.$$

IX. *Stilben*, $C_6H_5-CH=CH-C_6H_5$.

Schmelzpunkt : 119,2°.

Substanz 1,2641 g; Hg 12,9330 g.

$$D_t = 0{,}97075 + 0{,}000477\,\delta - 0{,}0002059\,\delta^2.$$

$$\delta = (t - 119{,}2).$$

$$D_{119,2} = 0{,}9707; \quad M = 179{,}58.$$

$$\frac{M}{D} = 184{,}99.$$

X. *Phenanthren*, $C_{14}H_{10}$.

Schmelzpunkt 100,5°.

Substanz 1,4147 g; Hg 12,6960 g.

$$D_t = 1{,}06305 - 0{,}0005\,\delta.$$

$$\delta = (t - 100{,}5).$$

$$D_{100,5} = 1{,}0630; \quad M = 177{,}58.$$

$$\frac{M}{D} = 167{,}05.$$

XI. *Ditolyl*, $C_{14}H_{14}$.

Schmelzpunkt 120,8 bis 121°.

Substanz 1,5146 g; Hg 8,3046 g.

$$D_t = 0{,}91721 - 0{,}00071\,\delta.$$

$$\delta = (t - 121).$$

$$D_{121} = 0{,}9172; \quad M = 181{,}58.$$

$$\frac{M}{D} = 197{,}97.$$

XII. *Acenaphten*, $C_{12}H_{10}$.

Schmelzpunkt 102,9 bis 103°.

Substanz 1,5487 g; Hg 10,2895 g.

$$D_t = 1{,}0300 - 0{,}00073\ \delta.$$
$$\delta = (t - 103).$$
$$D_{103} = 1{,}0300; \qquad M = 153{,}64.$$
$$\frac{M}{D} = 149{,}16.$$

XIII. *Dibrombenzol,* $C_6H_4Br_2$.

Schmelzpunkt 89,2 bis 89,3°.

Substanz 3,0009 g; Hg 8,5632 g.

$$D_t = 1{,}8408 - 0{,}0009696\ \delta - 0{,}0002023\ \delta^2.$$
$$\delta = (t - 89{,}3).$$
$$D_{89{,}3} = 1{,}8408; \qquad M = 235{,}32.$$
$$\frac{M}{D} = 127{,}83.$$

XIV. *Dichlorbenzol,* $C_6H_4Cl_2$.

Schmelzpunkt 55 bis 55,1°.

Substanz 2,0676 g; Hg 8,2005 g.

$$D_t = 1{,}2499 - 0{,}000998\ \delta - 0{,}00001334\ \delta^2.$$
$$\delta = (t - 55{,}1).$$

Jungfleisch findet $D_{63} = 1{,}2410$.

Mit meiner Formel berechnet sich $D_{63} = 1{,}2411$.

$$D_{55{,}1} = 1{,}2499; \qquad M = 146{,}56.$$
$$\frac{M}{D} = 117{,}37.$$

XV. *Nitrophenol,* ortho (1, 2), $C_6H_4{}^{OH}_{NO_2}$.

Schmelzpunkt 45,2°.

Substanz 2,3452 g: Hg 5,9306 g.

$$D_t = 1{,}2945 - 0{,}001385\ \delta + 0{,}0000295\ \delta^2.$$
$$\delta = (t - 45{,}2).$$
$$D_{45{,}2} = 1{,}2945; \qquad M = 138{,}70.$$
$$\frac{M}{D} = 107{,}64.$$

XVI. *Nitrophenol,* para (1, 4), $C_6H_4{}^{OH}_{NO_2}$.

Schmelzpunkt 114°.

Substanz 2,0835 g; Hg 8,6775 g.

$$D_t = 1{,}2809 - 0{,}00095\ \delta.$$
$$\delta = (t - 114).$$
$$D_{114} = 1{,}2809; \qquad M = 138{,}70.$$
$$\frac{M}{D} = 108{,}28.$$

XVII. *Benzoësäure*, C_6H_5-COOH.

Schmelzpunkt 121,2 bis 121,4°.

Substanz 2,0192 g; Hg 5,3722 g.

$$D_t = 1{,}0800 - 0{,}000328\,\delta - 0{,}000111\,\delta^2.$$

$$\delta = (t = 121{,}4).$$

Kopp findet . . . . $D_{121,4} = 1{,}0823$.

$D_{121,4} = 1{,}0800$. $M = 121{,}71$.

$$\frac{M}{D} = 112{,}69.$$

XVIII. *Stearinsäure*, $C_{18}H_{36}O_2$.

Schmelzpunkt 69,4 bis 69,5°.

Substanz 1,6110 g; Hg 5,0400 g.

$$D_t = 0{,}8521 - 0{,}00082\,\delta + 0{,}0000159\,\delta^2.$$

$$\delta = (t - 69{,}5).$$

Saussure findet . . . . $D = 0{,}854$ ($t = ?$).
Krafft findet . . . . $D_{69,2} = 0{,}8454$.
Kopp findet . . . . $D_{70} = 0{,}8514$.
Nach meiner Formel berechnet man $D_{70} = 0{,}8517$.

$D_{69,5} = 0{,}8521$; $M = 283{,}38$.

$$\frac{M}{D} = 332{,}56.$$

XIX. *Dinitrototoluol*, $C_7H_6(NO_2)_2$.

Schmelzpunkt 70,5°.

Substanz 2,0739 g; Hg 9,4608 g.

$$D_t = 1{,}3208 - 0{,}00088\,\delta.$$

$$\delta = (t - 70{,}5).$$

$D_{70,5} = 1{,}3208$; $M = 181{,}63$.

$$\frac{M}{D} = 137{,}51.$$

XX. *Resorcin*, $C_6H_6O_2$.

Schmelzpunkt 110 bis 110,2°.

Substanz 1,8885 g; Hg 9,0135 g.

$$D_t = 1{,}17953 - 0{,}00082\,\delta.$$

$$\delta = (t - 110{,}2).$$

$D_{110,2} = 1{,}1795$; $M = 109{,}74$.

$$\frac{M}{D} = 93{,}94.$$

XXI. *Nitronaphtalin,* $C_{10}H_7NO_2$

Schmelzpunkt 61,5.

Substanz 1,9337 g; Hg 9,1195 g.

$$D_t = 1,2226 - 0,0019\ \delta.$$

$$\delta = (t - 61,5).$$

$$D_{61,5} = 1,2226; \qquad M = 172,62.$$

$$\frac{M}{D} = 141,19.$$

Aus den Angaben Anderer können wir noch folgende Beobachtungen entnehmen:

Benzol, C_6H_6.

Schmelzpunkt nach Regnault = 4,45°.
Ich habe gefunden = 4,3 bis 4,5°.

$$D_{4,5} = 0,8945; \qquad M = 77,82.$$

$$\frac{M}{D} = 86,99.$$

Phenol, C_6H_6O.

Schmelzpunkt 40 bis 41° (Calvert).

Kopp findet $D_{32,9} = 1,0597$, wahrscheinlich ein zu niederer Werth.
Ladenburg findet:

$$D_{46} = 1,0561; \qquad D_{56} = 1,0469.$$

Hiernach:

$$D_{41} = 1,0606; \qquad M = 93,78.$$

$$\frac{M}{D} = 88,42.$$

Nitrobenzol, $C_6H_5NO_2$.

Schmelzpunkt 3°.

Kopp findet:

$$D_0 = 1,2002; \qquad D_{14,4} = 1,1866.$$

Hiernach:

$$D_3 = 1,2029; \qquad M = 122,74.$$

$$\frac{M}{D} = 102,03.$$

Dibrombenzol, ortho (1, 2).

Schmelzpunkt — 1°.

Körner (Gazzetta chimica 1874, 337) findet:

$$D_0 = 2,003; \qquad D_{17,6} = 1,977; \qquad D_{99} = 1,858.$$

Somit:

$$D_{-1} = 2,000; \qquad M = 235,32.$$

$$\frac{M}{D} = 117,66.$$

Um zu untersuchen, ob die mitgetheilten Beobachtungen zu ähnlichen Schlüssen, wie die Krafft's führen, ob nämlich einem constanten Unterschied in der Zusammensetzung auch ein constanter Unterschied in den auf den Schmelzpunkt bezogenen Molecularvolumen entspricht, werden wir die Volumina einer Anzahl Verbindungen unter einander vergleichen.

Isomere Substanzen.

		$\frac{M}{D}$
Ditolyl	CH_3-C_6H_4-C_6H_4-CH_3	197,97
Dibenzyl	C_6H_5-CH_2-CH_2-C_6H_5	174,21
Nitrophenol 1, 4	$C_6H_4OHNO_2$	108,28
Nitrophenol 1, 2	$C_6H_4OHNO_2$	107,14
Diphenyl	C_6H_5-C_6H_5	154,25
Acenaphten	$C_{12}H_{10}$	149,83
Dibrombenzol	$C_6H_4Br_2$ 1, 4	127,83
Dibrombenzol	$C_6H_4Br_2$ 1, 2	117,66.

Werthe von H_2.

		$\frac{M}{D}$	Differenzen
2 Mol. Benzol	$C_{12}H_{12}$	173,98	19,73 = H_2
Diphenyl	$C_{12}H_{10}$	154,25	
Ditolyl	$C_{14}H_{14}$	197,97	30,92 = H_4
Phenanthren	$C_{14}H_{10}$	167,05	15,46 = H_2
Dibenzyl	$C_{14}H_{14}$	174,21	7,16 = H_4
Phenanthren	$C_{14}H_{10}$	117,05	3,58 = H_2.

Homologe Substanzen.

		$\frac{M}{D}$	Differenzen	
Dibenzyl	$C_{14}H_{14}$	174,21	2 CH_2 = 19,96	CH_2 = 9,98
Diphenyl	$C_{12}H_{10}$	154,25		
Alphatoluylsäure	$C_8H_8O_2$	125,08		CH_2 = 12,39
Benzoësäure	$C_7H_6O_2$	112,69		

		$\frac{M}{D}$	Differenzen	
Dinitrotoluol	$C_7H_6N_2O_4$	137,51		CH_2 = 15,04
Dinitrobenzol	$C_6H_4N_2O_4$	122,47		
Thymol	$C_{10}H_{14}O$	157,55	4 CH_2 = 69,13	CH_2 = 17,28
Phenol	C_6H_6O	88,42		
Nitrotoluol	$C_7H_7NO_2$	121,72		CH_2 = 19,69
Nitrobenzol	$C_6H_5NO_2$	102,03		
Ditolyl	$C_{14}H_{14}$	197,97	2 CH_2 = 43,72	CH_2 = 21,86.
Diphenyl	$C_{12}H_{10}$	154,25		

Werthe von NO_2 minus H.

		$\frac{M}{D}$	Diff.
Benzol	C_6H_6	86,99	15,10
Nitrobenzol	$C_6H_5NO_2$	102,05	20,38
Dinitrobenzol	$C_6H_4(NO_2)_2$	122,47	
Phenol	C_6H_5OH	88,42	19,84
Nitrophenol 1, 4	$C_6H_4OH(NO_2)$	108,28	
Phenol	C_6H_5OH	88,42	18,72
Nitrophenol 1, 2	$C_6H_4OH(NO_2)$	107,14	
Nitrotoluol	$C_7H_7NO_2$	121,72	15,79
Dinitrotoluol	$C_7H_6(NO_2)_2$	137,51	
Naphtalin	$C_{10}H_8$	130,61	10,58
Nitronaphtalin	$C_{10}H_7(NO_2)$	141,19	

Werthe von H_2 minus Werth der Lücke.

		$\frac{M}{D}$	Diff.
Thymol	$C_{10}H_{14}O$	157,55	+ 8,21
Anethol	$C_{10}H_{12}O$	149,34	
Dibenzyl	$C_{14}H_{14}$	174,21	— 10,78
Stilben	$C_{14}H_{12}$	184,99	

Werthe des Sauerstoffatoms.

		$\frac{M}{D}$	Diff.
Phenol	C_6H_5OH	88,42	O = 1,43
Benzol	C_6H_6	86,99	
Nitrophenol 1, 2	$C_6H_4OH(NO_2)$	107,14	O = 5,11
Nitrobenzol	$C_6H_5NO_2$	102,03	
Nitrophenol 1, 4	$C_6H_4OH(NO_2)$	108,28	O = 6,25
Nitrobenzol	$C_6H_5NO_2$	102,03	
Resorcin	$C_6H_6O_2$	93,04	O = 4,62
Phenol	C_6H_6O	88,42	

Aus dem Vorstehenden können wir entnehmen, dafs die von einem constanten Zuwachs des Moleculargewichts herrührende Aenderung des Molecularvolums beim Schmelzpunkte weit entfernt davon ist constant zu sein.

Dieselbe schwankt :

für	CH_2	zwischen	9,98	und	21,86
„	NO_2	„	10,58	„	20,38
„	H_2	„	3,58	„	19,73
„	O	„	1,43	„	6,25

und für die Werthe von H_2 minus dem Werth der Lücke :

zwischen — 10,78 und + 8,21.

Für die hier betrachteten Substanzen und Reihen scheint sich daher die Regel von Krafft nicht zu bestätigen. Es scheint hieraus hervorzugehen, dafs der Schmelzpunkt kein Punkt der physikalischen Vergleichbarkeit ist, wie dies doch für den Siedepunkt wenigstens theilweise der Fall ist.

Modena, 1883.

Geschlossen den 12. April 1884.

Fig. 1

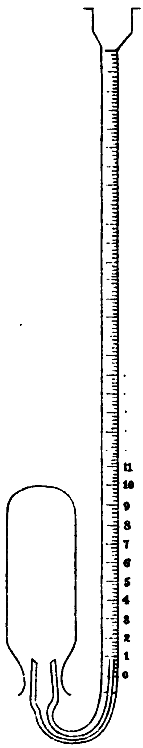
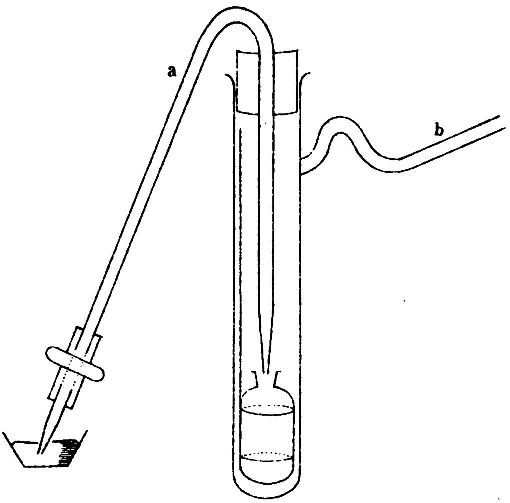


Fig. 2.



Schiff, Rob.

über Volumveränderungen während des Schmelzens.

Mittheilungen aus dem chemischen Laboratorium der technischen Hochschule in Stuttgart.

(Eingelaufen den 1. März 1884.)

Ueber Wachsuntersuchungen.

I. Ueber eine Methode zur Bestimmung des Moleculargewichts und der Atomigkeit höherer Fettalkohole;

von *Carl Hell.*

(Hierzu Tafel III.)

Bekanntlich werden die primären Alkohole durch Erhitzen mit Kali- oder Natronkalk unter Wasserstoffentwicklung in die correspondirenden Säuren verwandelt. Diese Reaction, welche zuerst Dumas und Stas*) in ihrer berühmten Abhandlung : *„über die chemischen Typen“* ausgeführt und beim Aethyl-, Amyl- und Cetylalkohol, sowie einer Reihe anderer den Alkoholen nahe stehenden Verbindungen praktisch erprobt haben, ist bis zur gegenwärtigen Zeit die beste, ja man kann wohl sagen, die einzige, durch welche die Ueberführung der höheren Fettalkohole in die entsprechenden Carbonsäuren auf einfachem Weg ermöglicht wird. Mittelst dieser Reaction wurde schon von Brodie**) die Umwandlung des Cerylalkohols in Cerotinsäure und die des Myricylalkohols in Melissinsäure bewerkstelligt.

Die Menge des beim Erhitzen des Fettalkohols mit Natronkalk entwickelten Wasserstoffs ist abhängig von dem Moleculargewicht des ersteren. Bei gleicher absoluter Menge wird der Alkohol mit dem gröfseren Moleculargewicht eine geringere

*) Diese Annalen **25**, 129.

) Daselbst **67, 202; **71**, 149.

Wasserstoffmenge liefern, als der mit dem kleineren Moleculargewicht. Gelingt es daher, das Volum des bei dieser Reaction freiwerdenden Wasserstoffs genau zu bestimmen, so ist damit zugleich ein Mafs für die Moleculargröfse des dieser Reaction unterworfenen Alkohols gewonnen. Bei den niederen Gliedern der Fettalkohole kommt hier allerdings ein Umstand in Betracht, welcher die quantitative Ausführung dieser Reaction sehr erschwert, vielleicht ganz unmöglich macht.

Wie schon Dumas und Stas beobachtet haben, liegen die Temperaturen, bei welchen die Umwandlung des Alkohols in die Carbonsäure entsprechend der Gleichung :



$$(1)\quad R.CH_2OH + KOH = R.COOK + 2H_2$$

und die weitergehende Zersetzung der Säure in Kohlensäure und einen Kohlenwasserstoff nach der Gleichung :



$$(2)\quad RCOOK + KOH = R.H + CO_3K_2$$

vor sich geht, nicht allzuweit von einander, so dafs die für die vollständige Zersetzung nach der Gleichung (1) nöthwendige Ueberhitzung stets noch einen mehr oder weniger grofsen Bruchtheil des Reactionsproducts im Sinn der Gleichung (2) weiter verändert. Dem entwickelten Wasserstoff wird daher eine von dem Grad der Ueberhitzung abhängige Menge eines Kohlenwasserstoffs beigemengt sein.

Dieser Umstand kommt aber nur bei den niederen Alkoholen, bei welchen die in Folge der weitergehenden Reaction auftretenden Kohlenwasserstoffe selbst gasförmig oder sehr flüchtig sind, in Betracht, bei den höheren Alkoholen dagegen wird die Bildung von Kohlenwasserstoffen, da diese nicht flüchtig sind, keinen Einflufs auf die Menge des entwickelten Gases ausüben können.

Dieser Voraussetzung entsprechend fanden auch schon Dumas und Stas bei der Untersuchung des aus Cetylalkohol entwickelten Gases *reinen* Wasserstoff, dem keine Spur eines Kohlenwasserstoffs beigemengt war, während das

aus Aethyl- und Amylalkohol erhaltene Gas bei der eudiometrischen Verbrennung eine erhebliche Menge Kohlensäure ergab.

Den ersten Anstofs zu einer genaueren quantitativen Verfolgung dieser Reaction erhielt ich schon vor einigen Jahren gelegentlich einer in Gemeinschaft mit O. Hermanns ausgeführten Untersuchung über das rohe Buchenholztheerparaffin *). Neben der Lignocerinsäure gelang es uns darin einen weiteren sauerstoffhaltigen Körper nachzuweisen, welcher keine sauren Eigenschaften besafs, sondern erst durch Schmelzen mit Kalihydrat unter Wasserstoffentwicklung in eine Säure übergeführt wurde, und daher ein Alkohol, möglicherweise aber auch ein Aldehyd sein mufste. Da nun der Alkohol wie der Aldehyd vom gleichen Kohlenstoffgehalt beim Schmelzen mit Kalihydrat dieselbe Säure liefert, das entwickelte Wasserstoffvolum aber bei ersterem doppelt so grofs, als bei letzterem sein wird, so versuchte ich den Wasserstoff zu messen, um so in der einfachsten Weise Aufschlufs über die Natur dieses Körpers zu erhalten.

Wir haben diesen Versuch anfänglich folgendermafsen ausgeführt. In eine an einem Ende zugeschmolzene Verbrennungsröhre wurde zuerst etwas reiner Natronkalk, dann das Gemenge von Natronkalk mit dem Alkohol und darauf wieder eine ziemlich reichliche Schicht von reinem Natronkalk gebracht und dieselbe mittelst eines dicht schliefsenden Stopfens mit einer zweimal umgebogenen Glasröhre verbunden, über welche in einem hohen, mit gewöhnlichem oder Salzwasser gefüllten Cylinder eine in Cubikcentimeter eingetheilte und gleichfalls mit Wasser gefüllte Mefsglocke geschoben werden konnte. War dies geschehen, so wurde durch Heben des ganzen Apparats die Mündung der gebogenen Gasent-

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **13**, 1709, 1713.

wicklungsröhre bis nahe an den oberen Theil der graduirten Glocke gebracht, so dafs schon die Entwicklung weniger Gasblasen genügte, damit die Röhre in den mit Gas erfüllten Raum der Mefsglocke hineinragte.

Die Anordnung des ganzen Apparats ist aus Taf. III, Fig. 1 ersichtlich. Zuerst wurde der reine Natronkalk, dann das Gemenge mit einer Lampe so lange vorsichtig erhitzt, bis keine Volumenzunahme des in der Mefsröhre sich ansammelnden Gases mehr beobachtet werden konnte. Man liefs nun den ganzen Apparat auf die Anfangstemperatur erkalten, entfernte hierauf die Gasentwicklungsröhre, brachte durch passendes Eintauchen der Mefsröhre den Stand des Sperrwassers innen und aufsen auf gleiches Niveau und las das Volumen des entwickelten Gases ab. Wir gingen dabei von der berechtigten Annahme aus, dafs für die beim Erwärmen der lufterfüllten Röhre austretende Luft beim nachherigen Erkalten wieder ein entsprechendes Volumen Wasserstoff in die Röhre zurücktreten würde, so dafs das abgelesene Gasvolumen, obgleich nicht aus reinem Wasserstoff, sondern aus einem Gemenge desselben mit Luft bestehend, trotzdem als absolutes Mafs für die entwickelte Wasserstoffmenge angesehen werden konnte.

Unter gleichzeitiger Beobachtung des Barometerstands b, der Temperatur t und der Tension des Wasserdampfs δ ergiebt sich aus dem abgelesenen Volumen v das corrigirte Volumen V nach der Gleichung :

$$V = \frac{v\,(b - \delta)}{760\,(1 + 0{,}003665\,t)}$$

und durch Multiplication von V mit 0,09 oder genauer 0,0896 des Gewicht des Wasserstoffs in Milligrammen.

Trotz dieses ziemlich rohen Verfahrens erhielten wir überraschend genaue und übereinstimmende Resultate, wie aus der nachfolgenden Angabe dreier in dieser Weise mit dem

Alkohol des Buchenholzparaffins ausgeführter Bestimmungen hervorgeht :

I. Angewandter Alkohol 0,540 g.
Lufttemperatur 22,8°.
Barometerstand 737,8 mm.
Abgelesenes Volumen 83,5 cbcm.

II. Angewandter Alkohol 0,600 g.
Lufttemperatur 22,0°.
Barometerstand 742 mm.
Abgelesenes Volumen 93,5 cbcm.

III. Angewandter Alkohol 0,557 g.
Lufttemperatur 21,8°.
Barometerstand 734,8 mm.
Abgelesenes Volumen 88,3 cbcm.

Daraus berechnen sich folgende Wasserstoffmengen in Gewichtsprocenten :

I.	II.	III.
1,207	1,228	1,238.

Ich kann an dieser Stelle auf die sich aus diesen Bestimmungen ergebenden Folgerungen hinsichtlich der Zusammensetzung des angewandten Alkohols nicht näher eingehen. Es mufs dies einer demnächst zu veröffentlichenden ausführlicheren Abhandlung vorbehalten bleiben. Was hier hervorgehoben werden mufs, ist die grofse Uebereinstimmung der gefundenen Zahlenwerthe, welche eine allgemeinere Anwendbarkeit dieser Methode mit Sicherheit in Aussicht nehmen liefs. Aus diesem Grunde war ich fortgesetzt bemüht, dieselbe, besonders was die Art des Erhitzens der Substanz und des Auffangens des entwickelten Wasserstoffs anbelangt, noch mehr zu vervollkommnen. Ich wurde bei diesen Bemühungen von einem jüngeren Fachgenossen, Hrn. Dr. Stürcke, aufs kräftigste unterstützt, und es ist mir eine angenehme Pflicht, demselben für seine eifrige Hingabe an die Sache meinen besten Dank auszusprechen.

Nach verschiedenen mifslungenen Versuchen, wobei theils Flüssigkeiten, wie Oel, geschmolzenes Paraffin oder Metalllegirungen, theils die Dämpfe von Diphenylamin oder Quecksilber als Bad zum Erhitzen des Natronkalkgemisches verwendet wurden, blieben wir schliefslich bei einem Luftbad stehen, dessen Einrichtung aus Tafel III, Fig. 2 leicht ersichtlich ist, und das im Princip mit den von Lothar Meyer*) neuerdings beschriebenen Luftbädern übereinstimmt.

In diesem Luftbad, in welchem durch Regulirung der Flamme leicht beliebige constante Temperaturen zwischen 150 bis weit über 300° erzielt werden können, befindet sich von einem Kork gehalten neben dem Thermometer die Röhre *i*, in welcher die abgewogene fein gepulverte Substanz mit Natronkalk innig gemischt wird. Auf die Mischung wird noch etwas reiner Natronkalk gegeben und dann, um das durch Erwärmung und Druckverminderung ausdehnbare Luftvolumen möglichst zu verringern, eine an beiden Enden zugeschmolzene Röhre *k*, welche so weit und so grofs als möglich gewählt wird, eingeschoben. Die Röhre *i* wird hierauf mit dem Kautschukstopfen *p*, durch welchen das enge Röhrchen *r* hindurch geht, fest verschlossen, und dies letztere mit einer mit Quecksilber vollständig angefüllten und mit einem Dreiweghahn *h* versehenen Hofmann'schen Gasbürette luftdicht in Verbindung gebracht.

An dem so hergerichteten Apparat wird zunächst der Hahn *h* so gedreht, dafs die Röhre *i* mit der atmosphärischen Luft communicirt, um die durch das Einschieben des Röhrchens *r* in den Kautschukschlauch am Hahnen *h* veranlafste Druckdifferenz wieder auszugleichen. Man beobachtet nun Barometerstand und Temperatur und stellt den Hahn *h* jetzt so, dafs die Röhre *i* und die Bürette mit einander in Ver-

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 16, 1087.

bindung stehen. Durch Ablassen von Quecksilber aus dem seitlichen Hahn *q* wird in der Bürette und in der Röhre *i* ein luftverdünnter Raum erzeugt. Man sieht nun, ob sich der Quecksilberstand in der Bürette nach einiger Zeit nicht ändert und erkennt daran leicht, ob der Apparat luftdicht schliefst. Ist dies der Fall, so wird mit dem Erwärmen des Luftbads begonnen.

Zuerst tritt ein langsames Sinken des Quecksilberniveaus in Folge der Luftausdehnung ein; später bei 260 bis 280° beginnt ein rasches Fallen der Quecksilbersäule, verursacht durch die beginnende Wasserstoffentwicklung *). Bleibt das Niveau endlich wieder constant, trotzdem die Temperatur auf 300 bis 310° gestiegen ist, so ist die Zersetzung beendet. Man läfst den Apparat wieder auf die Anfangstemperatur erkalten, stellt den ursprünglichen Druck durch Zugiefsen von Quecksilber wieder her und berechnet aus dem abgelesenen Volumen nach der oben angegebenen Gleichung die Menge des entwickelten Wasserstoffs.

Obgleich auch hier das in der Bürette enthaltene Gas kein reiner Wasserstoff, sondern ein Gemenge desselben mit Luft ist, so entspricht das abgelesene Volumen dennoch dem entwickelten Wasserstoff, da sich in den Röhren *i* und *r* ge-

---

*) Die Temperatur, bei welcher die Einwirkung des Natronkalks auf einen Alkohol beginnt, wird wohl von dem Molekulargewicht des letzteren abhängen. Die gewöhnliche Angabe, dafs beim Myricylalkohol diese Einwirkung schon bei 200 bis 220° beginnen soll, können wir jedoch, auf unsere zahlreichen Beobachtungen gestützt, nicht bestätigen. Ein Gemenge von Myricylalkohol und Natronkalk läfst sich stundenlang auf einer Temperatur von 240° ja selbst 250° erhalten, ohne dafs eine nennenswerthe Entwicklung von Wasserstoff eintritt. Bei Anwendung von Kalikalk ist die Anfangstemperatur der Einwirkung etwas niedriger. Hier beginnt die Entwicklung von Wasserstoff schon bei 235 bis 240° deutlich aufzutreten; bei 220° ist dagegen noch keine Einwirkung zu bemerken.

rade noch so viel Wasserstoff befindet, als vorher Luft in die Bürette gedrängt worden ist. Die Ablesungen des Gasvolumens geschahen zuerst mit einem mit Feuchtigkeit gesättigten Gas unter Berücksichtigung der Tension des Wasserdampfs, indem wir auf das Quecksilber der Bürette einige Wassertropfen brachten. Später fanden wir es zweckmäfsiger, das Gas trocken zu messen, was wir dadurch erreichten, dafs wir über der Luftverdrängungsröhre *k* noch eine Schicht stark geglühten Natronkalks anbrachten.

Der Fehler, welchen man bei der Bestimmung begeht, wenn Druck und Temperatur nach dem Erhitzen nicht mehr ganz genau dieselben sind wie vorher, ist in Folge der Anbringung der Luftverdrängungsröhre *k* sehr unbedeutend. Durch diese wird der Rauminhalt der Röhren *i* und *r* auf wenige Cubikcentimeter reducirt, so dafs schon gröfsere Differenzen des Barometerstands und der Temperatur vor und nach dem Versuch eintreten müssen, um überhaupt von merklichem Einflufs zu sein, und dafür läfst sich dann leicht eine Correction berechnen.

Ich theile hier zunächst eine Reihe von Wasserstoffbestimmungen mit, welche von Herrn Dr. Stürcke nach dieser Methode mit dem Myricylalkohol des Carnaubawachses ausgeführt worden sind.

I. Angewandter Myricylalkohol 0,5000 g.
Zimmertemperatur, vorher 14°,
" nachher 14°,
Barometerstand, vorher 738,5 mm,
" nachher 738,5 "
Beginn der Gasentwicklung bei 275°,
Abgelesenes Volum 51,6 cbcm,
Corrigirtes " 46,822 "
= 0,004195 g = 0,839 pC.

II. Angewandter Myricylalkohol 0,4400 g.
Zimmertemperatur, vorher 15°,
" nachher 15°,

Barometerstand, vorher 734 mm,
„ nachher 734 „
Abgelesenes Volum 45,6 cbcm,
Corrigirtes „ 41,02 „
= 0,00367 g = 0,835 pC.

III. Angewandter Myricylalkohol 0,7160 g.
Zimmertemperatur, vorher 14,9°,
„ nachher 14°,
Barometerstand, vorher 734 mm,
„ nachher 734 „
Abgelesenes Volum 74,5 cbcm,
Corrigirtes „ 67,32 „
= 0,0060319 g = 0,8423 pC.

IV. Angewandter Myricylalkohol 0,6100 g.
Zimmertemperatur, vorher 24,4°,
„ nachher 25°,
Barometerstand, vorher 746 mm,
„ nachher 743,3 „
Abgelesenes Volum (trocken gemessen):
64,05 cbcm,
Corrigirtes „ 57,387 „
= 0,00514188 g = 0,8429 pC.

Bei zwei weiteren Bestimmungen wurde Kalikalk statt Natronkalk benutzt. Die Zersetzung begann bei diesen Bestimmungen bei 235 bis 240° und lieferte im Mittel 0,838 pC. Wasserstoff.

Zur Controle der erhaltenen Resultate wurde auch noch eine absolute Bestimmung des entwickelten Wasserstoffs mittelst der Sprengel'schen Quecksilberluftpumpe ausgeführt. Die Röhre *i* wurde genau in der gleichen Weise hergerichtet wie zur Bestimmung mit der Hofmann'schen Bürette, aber statt mit dieser mit einer Sprengel'schen Luftpumpe verbunden, luftleer gepumpt, dann erhitzt, der entwickelte Wasserstoff wieder ausgepumpt und in einem graduirten Cylinder aufgefangen und gemessen.

Folgendes sind die Resultate dieser Bestimmung :

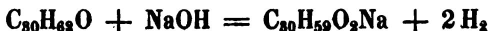
Angewandter Myricylalkohol 0,6628 g.
Zimmertemperatur 12,5°.
Barometerstand 745 mm.
Höhe der Quecksilbersäule 216 mm.
Tension 10,8 mm.
Abgelesenes Volumen 95,15 cbcm.
Corrigirtes Volumen 62,13 cbcm.
Gewicht des Wasserstoffs 0,0055669 g = 0,839 pC. H.

Die Gasentwicklung begann bei 270 bis 273° und war beendet bei 290°. Die Temperatur wurde zwar noch bis auf 315° gesteigert, ohne dafs jedoch eine weitere Gasentwicklung eingetreten wäre. Das Gas wurde als reiner Wasserstoff erkannt.

Das Mittel aller dieser Bestimmungen ist 0,8393 pC. Wasserstoff.

Die Zusammensetzung dieses Myricylalkohols wurde durch Ueberführung in Melissinsäure und genaue Analyse des Blei- und Silbersalzes derselben als der Formel $C_{30}H_{62}O$ entsprechend erkannt (s. die folgende Mittheilung).

Berechnet man nun nach der Gleichung :



$$C_{30}H_{62}O + NaOH = C_{30}H_{59}O_2Na + 2\,H_2$$

die Menge des Wasserstoffs, welche theoretisch entwickelt werden könnte, so ergiebt sich 0,915 pC. H. Die theoretisch berechnete Menge übersteigt daher die wirklich gefundene um etwa ein Elftel.

Zu ähnlichen Resultaten ist Hr. Dr. Schwalb in meinem Laboratorium gelangt, welcher den Myricylalkohol des Bienenwachses in reinster Form isolirte und damit Wasserstoffbestimmungen ausführte.

Derselbe wird seine Beobachtungen in einer ausführlicheren Abhandlung demnächst veröffentlichen, ich theile daher von diesen Bestimmungen nur einige im Auszuge mit.

I. Angewandter Myricylalkohol 0,6410 g.
Zimmertemperatur 20°.
Barometerstand 745 mm.
Abgelesenes Volumen 65,2 cbcm.
Corrigirtes Volumen 58,15 cbcm.
Gewicht des Wasserstoffs 0,0052 = 0,813 pC.

II. Angewandter Myricylalkohol 0,6710 g.
Temperatur 18°.
Barometer 744 mm.
Volumen 68,4 cbcm.
Volumen corrig. 61,52 cbcm.
Gewicht des Wasserstoffs 0,0055 g = 0,821 pC.

III. Angewandter Myricylalkohol 0,4530 g.
Temperatur 13°.
Barometer 735,5 mm.
Volumen 44,6 cbcm.
Volumen corrig. 41,20 cbcm.
Gewicht des Wasserstoffs 0,0037 g = 0,815 pC.

IV. Angewandter Myricylalkohol 0,5775 g.
Temperatur 14°.
Barometer 733,5.
Volumen 57,6 cbcm.
Volumen corrig. 52,88 cbcm.
Gewicht des Wasserstoffs 0,0047 g = 0,820 pC.

Das Mittel dieser Versuche ist 0,817 pC. Wasserstoff.

Durch Ueberführung dieses Alkohols in die Säure und genaue Analyse des Blei- und Silbersalzes zeigte Schwalb, dafs die Zusammensetzung des Myricylalkohols des Bienenwachses der Formel $C_{31}H_{64}O$ am besten entspreche. Dieselbe verlangt 0,885 pC. H_2. Also auch hier ergab sich, dafs die theoretisch berechnete Wasserstoffmenge etwa ein Zehntel mehr beträgt als die wirklich gefundene.

Woher rührt nun diese Differenz? Ich habe zuerst gedacht, dieselbe entstehe dadurch, dafs bei der immerhin ziemlich hohen Temperatur ein Theil des Wasserstoffs auf Kosten der ursprünglich im Apparate enthaltenen Luft verbrenne und

dadurch den Ausfall in dem entwickelten Gasvolumen erzeuge. Obgleich schon die zur Controle ausgeführte Wasserstoffbestimmung im Vacuum, welche ein mit den anderen Bestimmungen durchaus übereinstimmendes Resultat ergab, diese Annahme nicht sehr wahrscheinlich machte, hat Herr Stürcke dennoch mit demselben Myricylalkohol eine Reihe von Bestimmungen mit der Abänderung ausgeführt, dafs vor dem Erhitzen die in der Röhre *i* und *r* enthaltene Luft durch hindurchgeleiteten Wasserstoff vollständig verdrängt wurde. Zugleich wurde durch besondere Versuche constatirt, dafs weder durch Natronkalk allein, noch durch ein Gemenge desselben mit Melissinsäure oder Paraffin eine Absorption des Wasserstoffs bei höherer Temperatur stattfand. Die Resultate dieser Versuche sind folgende :

a) Natronkalk für sich allein, oder mit reiner Melissinsäure, oder mit Paraffin in einer Wasserstoffatmosphäre auf 300 bis 320° erhitzt, veranlafst weder eine Verminderung noch Vergröfserung des Wasserstoffvolumens.

b) Vier Wasserstoffbestimmungen mit reinem Myricylalkohol in einer Wasserstoffatmosphäre ausgeführt, gaben folgende Zahlen :

I. Angewandter Myricylalkohol 0,8878 g.

Temperatur {am Anfang 23°.
am Ende 22°.

Barometer {am Anfang 742 mm.
am Ende 742 mm.

Abgelesenes Volumen 91,2 cbcm.

Corrigirtes Volumen 82,4 cbcm.

Gewicht des Wasserstoffs 0,00742 g = 0,835 pC.

II. Angewandter Myricylalkohol 0,6104 g.

Temperatur {am Anfang 24°.
am Ende 24,4°.

Barometer {am Anfang 740 mm.
am Ende 738 mm.

Abgelesenes Volumen 63,2 cbcm.

Corrigirtes Volumen 56,3 cbcm.

Gewicht des Wasserstoffs 0,00568 g = 0,830 pC.

III. Angewandter Myricylalkohol 0,5460 g.

Temperatur {am Anfang 19°.
am Ende 18°.

Barometer {am Anfang 740 mm.
am Ende 740 mm.

Abgelesenes Volumen 57,4 cbcm.

Corrigirtes Volumen 50,2 cbcm.

Gewicht des Wasserstoffs 0,00452 g = 0,824 pC.

IV. Angewandter Myricylalkohol 0,6900 g.

Temperatur {am Anfang 19,5°.
am Ende 19,5°.

Barometer {am Anfang 740 mm.
am Ende 740 mm.

Abgelesenes Volumen 72,8 cbcm.

Corrigirtes Volumen 64,5 cbcm.

Gewicht des Wasserstoffs 0,00580 g = 0,840 pC.

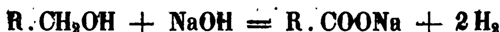
Wie man sieht stimmen diese Werthe sowohl unter sich als auch mit den früher gefundenen genügend überein.

Eine Absorption des entwickelten Wasserstoffs oder eine theilweise Verbrennung desselben durch die in dem Apparat enthaltene Luft kann somit nicht die Ursache der Fehlerquelle sein, welche die Resultate stets etwa um ein Zehntel zu niedrig erscheinen läfst.

Ich bin zwar noch nicht völlig im Klaren über die Ursache dieses constanten Fehlers, ich glaube aber, dafs dieselbe darin zu suchen ist, dafs sich ein Theil des Myricylalkohols bei der hohen Temperatur und begünstigt durch den luftverdünnten Raum und die Wasserstoffentwicklung unzersetzt verflüchtigt und sich dadurch der Einwirkung des Natronkalks entzieht. In der That haben besondere, in dieser Richtung angestellte Versuche ergeben, dafs, wenn ein Gemenge von Myricylalkohol mit überschüssigem Natronkalk rasch er-

hitzt wird, ein grofser Theil des Myricylalkohols unverändert überdestillirt.

Ferner läfst sich zu Gunsten dieser Annahme eine Beobachtung anführen, welche im Laufe dieser Untersuchungen von mir und meinen Schülern wiederholt gemacht worden ist und für welche wir anfänglich eine ganz andere Erklärung gesucht haben. Es hat sich nämlich gezeigt, dafs bei Anwendung von stark geglühtem Natronkalk die Resultate dieser Wasserstoffbestimmungen noch viel niedriger ausfallen. So erhielt Schwalb mit demselben Myricylalkohol des Bienenwachses, welcher bei Anwendung von mäfsig stark erhitztem Natronkalk 0.817 pC. Wasserstoff im Mittel ergab, nachdem er den Natronkalk vorher im Platintiegel heftig geglüht hatte, in drei Bestimmungen nur noch 0,717, 0,699 und einmal sogar nur 0,669 pC. Wasserstoff. Die Vermuthung, dafs beim starken Glühen des Natronkalks ein wasserfreies Oxyd, etwa die Verbindung $Ca(ONa)_2$ entstünde und dafs deshalb zu wenig Wasserstoff entwickelt werde, hat sich nicht bestätigt, indem bei einer Analyse dieses Natronkalks immer noch 11 bis 12 pC. Wasser gefunden wurden, also genug, um den von der Gleichung :



$$R.CH_2OH + NaOH = R.COONa + 2H_2$$

geforderten Wasserstoff zu liefern. Dagegen ist es mir sehr wahrscheinlich, dafs durch das starke Glühen der Natronkalk dichter und dadurch weniger reactionsfähig wurde, so dafs eine gröfsere Menge des Myricylalkohols sich unzersetzt verflüchtigen konnte.

Wenn daher auch diese Methode bis jetzt zur Bestimmung des Moleculargewichtes der höheren Fettalkohole nur unter gewissen Einschränkungen zu gebrauchen ist, so hat dieselbe in anderer Hinsicht, so namentlich bei der Bestimmung der Atomigkeit der Alkohole, bei der Unterscheidung der Alkohole von den Aldehyden u. dgl. uns schon solche wesentlichen

Dienste geleistet, dafs ich überzeugt sein darf, dieselbe werde auch anderen in ähnlicher Richtung arbeitenden Fachgenossen willkommen sein.

Es ist dieser Methode zu danken, dafs, wie aus der nachfolgenden Abhandlung noch deutlicher hervorgehen wird, über die chemische Natur einiger Bestandtheile des Carnaubawachses ein genauerer Aufschlufs gegeben werden konnte, als dies bei früheren Untersuchungen über diesen Gegenstand möglich gewesen ist.

Hoffentlich wird es mir auch in Bälde gelingen, durch passende Abänderung des Apparats, etwa in der Weise, dafs man den Wasserstoff über eine gröfsere Schicht erhitzten Natronkalks streichen läfst, die der Anwendung zu einer exacten Moleculargewichtsbestimmung noch entgegenstehende Fehlerquelle zu beseitigen.

II. Ueber die chemischen Bestandtheile des Carnaubawachses;

von *H. Stürcke.*

Der officielle Bericht „Das Kaiserreich Brasilien auf der Weltausstellung von 1876 in Philadelphia“ sagt über das Carnaubawachs :

„Unter den nützlichsten Bäumen Brasiliens verdient eine besondere Erwähnung die Carnauba (Copernicia cerifera Mart.), eine Palme, die in den Provinzen Ceará, Rio grande do Norte, Piauhy und einigen angrenzenden wild wächst. — Die Blätter erzeugen Wachs, daraus Kerzen gegossen werden, die in den Nordprovinzen den ausgedehntesten Verbrauch finden, so namentlich in Rio grande do Norte, wo jährlich 300,000 kg ausgeführt werden, aufser dem daselbst Verbrauchten, und in

Ceará, wo es gleichfalls einen wichtigen Handelsartikel bildet und in einigen Jahren schon 2,000,000 kg eingeerntet wurden. Die jährliche Ausfuhr wird auf ungefähr 1,500,000 kg und der inländische Verbrauch auf 850,000 kg veranschlagt, so dafs der Werth einer Jahresernte über Rs. 2,200,000,000, d. i. ungefähr 5,126,000 Mark beträgt."

Trotzdem das Carnaubawachs somit einen ziemlich bedeutenden Handelsartikel ausmacht, ist dasselbe chemisch nur unvollständig und mit nicht übereinstimmenden Resultaten untersucht worden.

Bérard *), Story Maskelyne **) und Pieverling ***) haben sich eingehender damit beschäftigt. Die früheren Untersuchungen und auch die vorliegende zeigen übereinstimmend, dafs das Carnaubawachs zum gröfsten Theil aus dem Ester einer Säure $C_{27}H_{54}O_2$ mit Myricylalkohol $C_{30}H_{62}O$ besteht. Die Resultate der bisherigen Untersuchungen unterscheiden sich hauptsächlich darin, dafs Bérard angiebt, bedeutende Mengen freier Cerotinsäure $C_{27}H_{54}O_2$ nachgewiesen zu haben, während Story Maskelyne bis zu 30 pC. freien Myricylalkohol gefunden haben will.

Bérard behandelte das Carnaubawachs mit siedendem Alkohol; beim Erkalten schied sich aus der heifs abgegossenen Lösung ein Körper aus, dessen Schmelzpunkt nach zweimaligem Umkrystallisiren 77° war, und dessen Elementaranalyse ihm Werthe lieferte, die allerdings sehr gut für die Cerotinsäure stimmten. Bérard empfiehlt daher, das Carnaubawachs als Rohmaterial für die Gewinnung von Cerotinsäure zu benutzen.

---

*) Bull. soc. chim. [1] 9, 41.

**) Chemical soc. journ. 7, 87.

***) Diese Annalen 183, 344.

Story Maskelyne behandelte das Carnaubawachs auch mit siedendem Alkohol; das darin Gelöste verseifte er mit sehr wenig Kali und fällte dann mit Bleiacetat eine geringe Menge eines „harzartigen Körpers" aus, der mit dem freien Myricylalkohol in dem siedenden Alkohol sich gelöst hatte.

Story Maskelyne glaubt daher freien Myricylalkohol und zwar bis zu 30 pC. im Carnaubawachs annehmen zu dürfen, da Eigenschaften und Analysen des aus der alkoholischen Lösung abgeschiedenen Körpers — nach der Entfernung des „harzartigen Körpers" — sehr gut für Myricylalkohol stimmen.

Pieverling, dessen Untersuchung sich eigentlich auf den Myricylalkohol und einige seiner Umsetzungsproducte beschränkt, indem er das Carnaubawachs nur als Rohmaterial zur Gewinnung des Myricylalkohols benutzt, glaubt der Ansicht von Story Maskelyne nicht beistimmen zu können; er findet allerdings auch, dafs dem Carnaubawachs durch siedenden Alkohol ein dem Myricylalkohol sehr ähnlicher Körper entzogen wird, dessen Schmelzpunkt aber nicht über 80° zu erhöhen sei und dessen Elementaranalyse einen so hohen Sauerstoffgehalt anzeige, dafs die Alkoholnatur des Körpers stark bezweifelt werden müsse.

Das Carnaubawachs, das zur folgenden Untersuchung benutzt wurde, ist zum Theil aus einer englischen Droguenhandlung, zum Theil von Gehe & Comp. in Dresden bezogen worden.

Die Wachsproben zeigten beide den Schmelzpunkt 83 bis 83,5°; sie sind beide harte, spröde, amorphe, strohgelbe Massen. Beide zeigten so sehr das gleiche chemische und physikalische Verhalten, dafs es unnöthig erschien, ihre Untersuchung, wie anfangs beabsichtigt und bereits begonnen war, getrennt vorzunehmen.

Um über die Natur des in siedendem Alkohol gelösten und des ungelösten Theils des Carnaubawachses Aufschlufs zu erhalten, wurde je eine genau gewogene Menge (etwa 2 g) des rohen Carnaubawachses, sowie des gelösten und des ungelösten Theils desselben mit alkoholischer Natronlauge verseift, der Aethylalkohol unter Wasserzusatz abdestillirt, die Seifengallerte mit Kochsalzlösung gefällt, filtrirt, getrocknet und in einem Thorn'schen Extractionsapparat mit bei 75 bis 90° flüchtigem Petroleumäther extrahirt und die bei 110° getrockneten Extractmengen bestimmt.

I. 1,931 g Wachs von Gehe gaben 1,181 = 61,1 pC. Extract.

II. 1,957 g englisches Wachs gaben 1,175 = 60,04 pC. Extract.

III. 1,939 g alkohollöslicher Theil gaben 1,520 = 78,4 pC. Extract.

IV. 1,935 g alkoholunlöslicher Theil gaben 1,048 = 54,1 pC. Extract.

Weitere controlirende Bestimmungen zeigten stets, dafs die Extractmenge des in Alkohol gelösten Theils diejenige des rohen Carnaubawachses und diese wieder diejenige des ungelösten Theils bedeutend übertrifft, wenn auch die Differenzen nicht immer so grofse waren, wie im angegebenen Fall, wo als Alkohollösliches nur die erste Auskochung des Carnaubawachses, als Unlösliches aber ein oft ausgekochter Rückstand, der nur noch wenig an siedenden Alkohol abgab, verwendet wurde.

Freier Wachsalkohol und freie Säure sind in siedendem Alkohol leicht löslich, jedenfalls bedeutend leichter als ihre Ester, welche, wenn auch nicht unlöslich, doch ziemlich schwer darin löslich sind. Wenn das Carnaubawachs daher freie Säure oder freien Alkohol enthält, so müssen diese im Alkohol gelöst sein. Durch die Verseifung und Extraction der Seife bekommt man in der Extractmenge, wenn auch kein absolutes, so doch ein sehr angenähertes Mafs für die in den verseiften Substanzen enthaltene Menge des freien Wachsalkohols,

die in diesem Fall im alkohollöslichen Theil bedeutend gröfser sein mufs als im unlöslichen. Berücksichtigt man noch, dafs ein Ester von der Zusammensetzung $C_{27}H_{53}O_2 . C_{30}H_{61}$ — nach übereinstimmenden Angaben der Hauptbestandtheil des Carnaubawachses — analog behandelt, 52,77 pC. Extract geben müfste, so kann von der Existenz von freier Cerotinsäure $C_{27}H_{54}O_2$ im Carnaubawachs nicht mehr die Rede sein, vielmehr ist durch die obigen Bestimmungen nachgewiesen, dafs freier Alkohol und zwar in bedeutender Menge darin enthalten ist. — Pieverling fand bei der Analyse des im Alkohol gelösten Theils einen für Myricylalkohol zu hohen Sauerstoffgehalt, weil der Ester $C_{27}H_{53}O_2 . C_{30}H_{61}$ eben doch etwas löslich ist. Auch was Story Maskelyne als „harzartigen Körper" bezeichnete, den er durch Verseifen und Fällen mit Bleiacetat entfernte, wird der Ester gewesen sein.

Um die Löslichkeit des Carnaubawachses weiter zu untersuchen, wurden 2,52 g davon mit 750 cbcm Alkohol längere Zeit gekocht; es blieben dabei ungelöst 0,98 g = 38,9 pC. 10 g Wachs wurden zu wiederholten Malen mit stets frischen Mengen Alkohol von je $^1/_2$ l ausgekocht; beim neunten Mal lösten sich in 350 cbcm 0,295 g, beim zehnten noch 0,286 g. Die Löslichkeit in siedendem Alkohol nimmt also schliefslich nur noch sehr wenig ab; es dürfte diese Löslichkeit dem Ester zukommen.

Die Esternatur und das Vorhandensein von freiem Alkohol im Carnaubawachs konnte somit nicht mehr bezweifelt werden. Zunächst wurde versucht, nach den Angaben von Story Maskelyne den freien Alkohol und etwa vorhandene Kohlenwasserstoffe von den Estern zu trennen, um darauf diese wieder in ihre Bestandtheile zu zerlegen. Durch Auskochen mit Alkohol schien das erste leicht erreicht zu werden. 1200 g Wachs wurden mit $5^1/_2$ l Alkohol ausgekocht, die heifse klare Lösung abgegossen; 350 g der angewandten

Substanz schieden sich beim Erkalten wieder daraus ab, Melissylalkohol mit einer gröfseren Menge Ester; auch die von Pieverling erwähnten „grünlich gefärbten, cumarinähnlich riechenden Stoffe von balsamartiger Beschaffenheit“ konnten wahrgenommen werden, doch nur in so geringer Menge, dafs die Verarbeitung sehr beträchtlicher Mengen Carnaubawachs nöthig gewesen wäre, um genügendes Untersuchungsmaterial zu erhalten. Um in dem in siedendem Weingeist gelösten Theil des Wachses die Trennung der Wachsalkohole von den Estern, resp. von den Säuren durchzuführen, wurde die alkoholische Lösung mit etwa 25 g Natronhydrat verseift, der Aethylalkohol unter Wasserzusatz abdestillirt, die Seifengallerte in kalte Kochsalzlösung gegossen, das Gerinnsel von Natronseife und Wachsalkoholen abgeprefst. Mit verdünnter Kochsalzlösung wurde nochmals das überschüssige Alkali, welches das Trocknen der Seife erschwert und möglicherweise zersetzend einwirkt, ausgewaschen und schliefslich nochmals stark abgeprefst und getrocknet.

Die Natronseife nach dem Verfahren von Story Maskelyne in das Bleisalz oder in das Baryumsalz aus dem Ammoniaksalz überzuführen und mit absolutem Aether zu extrahiren, schien unzweckmäfsig. Erstens ist nicht einzusehen, warum man die Natronseife nicht direct extrahiren soll, und zweitens beträgt nach Pieverling's Angaben die Ausbeute an Myricylalkohol nach dem complicirten Verfahren nur etwa 11 bis 12 pC., während, wie dies die oben angeführten Extractbestimmungen zeigten, die Extraction der Natronseife eine viel gröfsere Ausbeute giebt. — Die vollständig trockene Natronseife wurde durch ein grobes Sieb getrieben und das grobkörnige Pulver in einem Gantter'schen Extractionsapparat mit Petroleumäther fractionirt extrahirt. Es geschieht dies leicht, wenn man die Seife nur ganz trocken in den Apparat bringt, dafür Sorge trägt, dafs der Wergpfropf,

durch welchen die mit Extract gesättigte Lösung filtriren mufs, nur ganz lose gewickelt ist und dafs man wasserfreien Petroleumäther zur Extraction verwendet. Bei Nichtbeachtung dieser drei Punkte verschmiert sich die Seife leicht und geht die Extraction nur sehr langsam vor sich, im anderen Fall aber sehr rasch und schön. — Zunächst geschah die Extraction mit bei 75 bis 90° flüchtigem Petroleumäther, erst bei den späteren Fractionen wurde bei 110° siedender Petroleumäther angewandt. Beim Erkalten schied sich aus dem Petroleumäther das Extract in den ersten Fractionen so reichlich ab, dafs das Ganze fest wurde; allmählich aber wurde die Extractmenge so gering, dafs sie von mehreren Stunden der Extraction nur noch wenige Milligramm betrug. Folgendes sind Reihenfolge, Dauer, Schmelzpunkt und die ungefähre Menge der einzelnen Fractionen in Procenten :

I.	½ Stunde	Schmelzpunkt	82°	circa	24 pC.	der ganzen Extractmenge von circa 250 g
II.	1 „	„	83-84°	„	32 „	
III.	1 „	„	84-85°	„	25 „	
IV.	3 Stunden	„	85-86°	„	12 „	
V.	3 „	„	85-86°	„	5 „	
VI.	3 „	„	85-86,5°	„	1,5 „	
VII.	6 „	„	85,5-87°	„	0,5 „	

Die mit Petroleumäther annähernd erschöpfte Seife wurde mit der gleich behandelten Seife der folgenden Menge vereinigt. — Der in Alkohol ungelöst gebliebene Theil des Carnaubawachses, etwa 850 g, wurde nämlich ebenfalls in die Natronseife übergeführt und extrahirt. Bei der Extraction zeigten sich erst Fractionen mit ganz den gleichen Schmelzpunkten wie bei dem in Alkohol gelösten Theil; nur bei den späteren, quantitativ unbedeutenden Fractionen stieg der Schmelzpunkt allmählich bis 95°. Es unterblieb daher bei einer zweiten und dritten in Untersuchung genommenen Menge Wachs von je 800 g das Auskochen mit Alkohol. Das Wachs

wurde direct verseift, ausgesalzen, getrocknet und die trockene Seife extrahirt. Die Extraction wurde so weit geführt, bis die Extraction von 10 Stunden nur noch wenige Milligramme betrug. Im Folgenden sind auch wieder Reihenfolge, Dauer, Schmelzpunkt und die ungefähre Menge der einzelnen Fractionen angegeben:

1.	Fraction	1/4 Stunde	Schmelzpunkt	81,5-82°	circa	1 pC.
2.	„	1 „	„	84°	„	2 „
3.	„	2 Stunden	„	85°	„	2,5 „
4.	„	„ „	„	86°	„	2,5 „
5.	„	„ „	„	86,5-87°	„	2,5 „
6.	„	10 Stunden	„	87-87,5°	„	12,5 „
7.	„	„ „	„	87-87,5°	„	12,5 „
8.	„	„ „	„	87-87,5°	„	12,5 „
9.	„	„ „	„	87-87,5°	„	10 „
10.	„	„ „	„	87-87,5°	„	10 „
11.	„	„ „	„	87-87,5°	„	10 „
12.	„	„ „	„	87,5-87,7°	„	8 „
13.	„	„ „	„	90-91,5°	„	5 „
14.	„	„ „	„	94-95°	„	4 „
15.	„	„ „	„	97-98°	} zusammen circa 5 pC.	
16.	„	„ „	„	98-99°		
17.	„	„ „	„	98-99°		
18.	„	„ „	„	99°		
19.	„	„ „	„	99°		
20.	„	„ „	„	99°		

Zu den ersten Fractionen (1 bis 13) wurde leicht flüchtiger Petroleumäther, zu den späteren (14 bis 20) aber bei 90 bis 120° siedender angewandt. Die Gesammtmenge des Extracts aus der Gesammtmenge des verarbeiteten Carnaubawachses (im Ganzen 2800 g) betrug etwa 1550 g.

Die nicht sauren Bestandtheile des Carnaubawachses.

Durch die fractionirte Extraction wurde schon eine annähernde Trennung erreicht; um aber die verschiedenen im

Extract enthaltenen Körper rein zu erhalten, wurden die verschiedenen Fractionen einer systematischen fractionirten Krystallisation unterworfen, da durch einfaches Umkrystallisiren eine vollständige qualitative Trennung nicht zu erreichen war. Es wurde folgendermafsen verfahren :

Fraction 1 bis 4 wurde mit Petroleumäther bei einer zur völligen Lösung ungenügenden Temperatur erwärmt und heifs durch ein leinenes Tuch abgeprefst. Die Verbindungen von niederem Schmelzpunkt hatten sich dabei zuerst gelöst und konnten so leicht von den höher schmelzenden und erst bei höherer Temperatur löslichen Verbindungen durch Abfiltriren bei geeigneter Temperatur getrennt werden. Der ungelöst gebliebene Rückstand von Fraction 1 bis 4 wurde mit Fraction 5 bis 12 vereinigt, diese Fraction wieder ganz analog behandelt, zuerst mit Petroleumäther nur schwach erwärmt, wodurch nur ein kleiner Theil in Lösung ging, abgeprefst, der Rückstand auf's Neue fast bis zur völligen Lösung erwärmt und wieder warm abgeprefst. Der nun ungelöst gebliebene Rückstand wurde mit Fraction 13 bis 20 vereinigt und diese analog behandelt.

Durch dreimaliges systematisches fractionirtes Lösen und Abpressen wurde das durch Petroleumäther aus der Carnaubawachsseife erhaltene Extract in folgende drei Hauptfractionen getrennt :

I. Eine Fraction vom Schmelzpunkt 77 bis 79°, welche noch keine einheitliche Verbindung sein kann, da der Schmelzpunkt durch Umkrystallisiren leicht verändert wird. Diese Fraction beträgt nur etwa 1,5 bis 2 pC. des angewandten Carnaubawachses.

II. Eine Fraction vom Schmelzpunkt 86 bis 86,5°, über 45 pC. des angewandten Carnaubawachses betragend.

III. Eine Fraction vom Schmelzpunkt 100 bis 101°, nur 1,0 bis 1,5 pC. des angewandten Carnaubawachses betragend.

Die mit Petroleumäther erschöpfte Seife der verschiedenen Partieen wurde vereinigt, aber vorerst nicht untersucht, sondern mit der Untersuchung obiger drei Hauptfractionen begonnen.

Die Fraction I wurde mit Alkohol ausgekocht, es blieb dabei ein bei 68° schmelzender Rückstand. Aus der erkalteten alkoholischen Lösung schied sich ein bei 79° schmelzender, fein krystallinischer Körper ab. Durch wiederholtes Auskochen blieben schliefslich nur 8 bis 9 Decigramm einer paraffinartig aussehenden Substanz vom Schmelzpunkt 62,5 bis 63° ungelöst. Dieser paraffinähnliche Körper wurde mit Natronkalk erhitzt, wobei sich nur wenig Wasserstoff entwickelte. Das Product wurde mit Petroleumäther ausgekocht. Aus der erkalteten Lösung schied sich beim Verdunsten wieder der paraffinähnliche Körper ab, der jetzt bei 59 bis 59,5° schmolz und bei 58,7° wieder erstarrte.

Durch dreimaliges Umkrystallisiren aus einem Gemisch von Alkohol und Aether wurde der Schmelzpunkt nicht mehr verändert. Beim Erhitzen einer Probe mit Natronkalk trat keine Wasserstoffentwicklung mehr ein. Eine Elementaranalyse gab :

von 0,112 g Substanz 0,349 CO_2 und 0,153 H_2O, d. i. 84,98 pC. C und 15,18 pC. H.

Die Kohlenwasserstoffnatur der Verbindung ist dadurch bestätigt; aber aus dieser einen Analyse eine Formel dafür aufzustellen, dürfte nicht gerechtfertigt sein.

Der in siedendem Alkohol leicht lösliche Theil der Fraction I wurde durch theilweises Lösen in erwärmtem leichtflüchtigen Petroleumäther von den noch beigemengten, höher schmelzenden Antheilen befreit; schliefslich wurden, allerdings auch wieder nur etwa 1,5 g einer Substanz vom

Schmelzpunkt 76° erhalten, welcher auch durch dreimaliges Umkrystallisiren nicht verändert wurde.

Die feinkrystallinische Verbindung gab bei einer Elementaranalyse

von 0,3380 g Substanz 1,0182 CO_2 und 0,4335 H_2O.

	Berechnet für		Gefunden
	$C_{26}H_{54}O$	$C_{27}H_{56}O$	
C	81,67	81,81	81,75
H	14,138	14,141	14,25.

Um diesen Alkohol noch auf seine Homogenität zu untersuchen, wurden 1,1 g mit Natronkalk erhitzt. Das gebildete Natronkalksalz wurde mit Salzsäure zersetzt, was nur sehr langsam geschieht. Die abgeschiedene Säure wurde aus Alkohol umkrystallisirt und in alkoholischer Lösung mit essigsaurer Magnesia in zwei Fractionen gefällt. Diese wurden jede für sich mit Salzsäure zersetzt und die Säure aus Alkohol umkrystallisirt. Die gefundenen Schmelzpunkte sind 78,4 und 78,1° und beweisen die Homogenität des untersuchten Alkohols, soweit dies bei der vorhandenen sehr geringen Menge überhaupt möglich ist. Die Ueberführung des Alkohols in die Säure geht nach folgender Gleichung vor sich:



$$C_{26}H_{53}.CH_2OH + NaOH = C_{26}H_{53}.COONa + 2\,H_2.$$

Von der quantitativ bedeutendsten Fraction II (Schmelzpunkt 86 bis 86,5°) des Extracts aus der Wachsseife wurden 100 g in 1½ Liter leichtflüchtigem Petroleumäther gelöst; die nicht ganz klare Lösung wurde heifs filtrirt, die Mutterlauge von dem in der Kälte ausgeschiedenen Alkohol abgesaugt. Eine zweite Lösung in heifsem Petroleumäther wurde auch nicht klar. Der beim Erkalten ausgeschiedene Alkohol wurde nun über ganz verdünnter Salzsäure umgeschmolzen, um die geringe Menge fein vertheilter Seife oder Natriumalkoholat zu zersetzen. Nach mehrmaligem Umschmelzen über Wasser löste sich der Wachsalkohol vollständig klar in Weingeist.

Nach dreimaliger Umkrystallisation aus Petroleumäther schied sich die Verbindung beim Erkalten in blendend weifsen kleinen Blättchen ab, die bei 85,5 bis 85,7° schmelzen, bei 85,3° erstarren und sich durch ihren schwach elektrischen Zustand auszeichnen.

Aus geschmolzenem Zustand wieder erstarrt, zeigt der Körper die für die Wachsalkohole so charakteristischen concentrischen wellenförmigen Ringe. Schmelzpunkt, Aussehen und die unten folgenden Analysen liefsen keinen Zweifel mehr, dafs der Körper reiner Myricylalkohol ist.

Ein Drittel (circa 30 g) des so gereinigten Alkohols wurde noch dreimal aus Benzol umkrystallisirt, ohne dafs der Schmelzpunkt oder der Erstarrungspunkt sich veränderte. Aus Benzol krystallisirt der Myricylalkohol ganz ähnlich wie aus Petroleumäther, aus Alkohol in etwas gröfseren seideglänzenden Blättchen. Der Myricylalkohol ist in der Kälte nur ganz wenig löslich in Alkohol, Aether, Benzol, Petroleumäther, Chloroform, aber leicht in allen diesen Mitteln beim Erwärmen.

Die Elementaranalyse der bei 95° getrockneten Substanz gab folgendes Resultat :

I.	0,3238 g Substanz gaben	0,9770 CO_2	und	0,4140 H_2O.
II.	0,3382 „ „ „	1,0200 „	„	0,4300 „
III.	0,3310 „ „ „	0,9968 „	„	0,4278 „

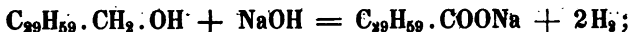
In der folgenden Tabelle sind zuerst die Resultate der eigenen Analysen, dann diejenigen von Story Maskelyne und von Pieverling angegeben.

	Berechnet für			
	$C_{29}H_{60}O$	$C_{30}H_{62}O$	$C_{31}H_{64}O$	$C_{32}H_{66}O$
C	82,075	82,19	82,30	82,40
H	14,15	14,15	14,15	14,16.

	Gefunden			
	I.	II.	III.	Mittel
	durch eigene Analysen :			
C	82,26	82,25	82,14	82,22
H	14,20	14,12	14,35	14,22
	von Story Maskelyne :			
C	82,37	82,60	82,46	82,47
H	14,21	14,28	14,24	14,24
	von Pieverling :			
C	82,05	82,14	81,96	82,05
H	14,04	14,46	14,44	14,31.

Während demnach die Analysen von Story Maskelyne für die Formel $C_{32}H_{66}O$ oder $C_{33}H_{68}O$ sprechen, stimmen Pieverling's Analysen für $C_{29}H_{60}O$. Pieverling selbst giebt zwar an, dafs seine Analysen für $C_{30}H_{62}O$ stimmen. Die eigenen Analysen stimmen untereinander genügend und im Mittel für die Formel $C_{30}H_{62}O$.

Um mit gröfserer Sicherheit eine Entscheidung für eine der Formeln treffen zu können, wurden 55 g Myricylalkohol mit 120 g Natronkalk unter Luftabschlufs auf 270 bis 300° erhitzt, bis die eingetretene Wasserstoffentwicklung beendet war. Der Myricylalkohol geht dadurch in das Natronkalksalz der Melissinsäure über *). Die erkaltete Masse wurde mit Petroleumäther ausgekocht, um einen allenfalls gebildeten Kohlenwasserstoff und unveränderten Alkohol zu extrahiren. Nur geringe Spuren eines Kohlenwasserstoffs konnten extrahirt werden, dessen secundäre Bildung folgende Gleichungen erklären :



$$C_{29}H_{59}.CH_2.OH + NaOH = C_{29}H_{59}.COONa + 2H_2;$$



$$C_{29}H_{59}.COONa + NaOH = C_{29}H_{60} + CO_3Na_2.$$

Die mit Petroleumäther extrahirte Masse wurde mit Salzsäure gekocht, um die Melissinsäure aus ihren Salzen abzu-

---

*) Ueber die quantitative Bestimmung der hierbei auftretenden Wasserstoffmengen vergleiche die vorstehende Mittheilung.

scheiden. Die Zersetzung ging nur sehr langsam und schwierig. Durch öfteres Erkaltenlassen, Anwenden von frischer Salzsäure und Auskochen der freigewordenen Säure mit Alkohol gelang es schliefslich die Zersetzung zu vollenden. Aus der kalten alkoholischen Lösung krystallisirte die Säure ziemlich rein. Durch Umschmelzen über Salzsäure und mehrmaliges Umschmelzen aus reinem Wasser wurden schliefslich 58 g einer Säure vom Schmelzpunkt 90 bis 91⁰ erhalten. Um Sicherheit für die Reinheit und Homogenität der Säure zu bekommen, wurde sie in alkoholischer Lösung mit essigsaurer Magnesia fractionirt gefällt.

Vier Fällungsserien von je vier Fractionen wurden ausgeführt. Selbst nach der vierten Serie blieben die Schmelzpunkte der aus den einzelnen Fractionen abgeschiedenen Säuren gleich, nämlich 89,9 bis 90,2⁰, der Erstarrungspunkt 89,2⁰. Die Melissinsäure zeigt, aus geschmolzenem Zustand erstarrt, schöne krystallinische Structur, ist in der Wärme leicht löslich in Alkohol, Petroläther, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, nur schwer löslich in siedendem Aether; in der Kälte scheidet sie sich aus allen angegebenen Lösungsmitteln in blendendweifsen Kryställchen ab, die entweder Schüppchen oder Nädelchen sind und sich durch ihren stark elektrischen Zustand auszeichnen.

Die Elementaranalyse der bei 98⁰ getrockneten Substanz gab folgendes Resultat:

I. 0,3055 g Substanz gaben 0,8916 CO_2 und 0,3670 H_2O.
II. 0,3200 „ „ „ 0,9343 „ „ 0,3842 „
III. 0,3107 „ „ „ 0,9082 „ „ 0,3747 „

Neben die eigenen Analysen sind wieder diejenigen von Story Maskelyne und von Pieverling gestellt:

	Berechnet für		
	$C_{29}H_{58}O_2$	$C_{30}H_{60}O_2$	$C_{31}H_{62}O_2$
C	79,45	79,64	79,82
H	13,21	13,26	13,30.

	Gefunden			
	I.	II.	III.	Mittel
	durch eigene Analysen :			
C	79,60	79,59	79,72	79,63
H	13,34	13,34	13,40	13,36
	von Pieverling :			
C	79,73	79,50	—	79,615
H	13,54	13,42	—	13,48
	von Story Maskelyne :			
C	—	—	—	79,89
H	—	—	—	13,50.

Die Analysen der Melissinsäure sprechen für die Formel $C_{30}H_{60}O_2$; zu ihrer genauen Festsetzung wurden noch ihr Blei- und ihr Silbersalz analysirt.

Das Bleisalz wurde dargestellt durch Fällen einer verdünnten alkoholischen Lösung der Melissinsäure mit essigsaurem Blei, Abfiltriren und vollständiges Auswaschen des gefällten melissinsauren Bleis mit heifsem Alkohol. Das Silbersalz wurde ganz analog bereitet, nur geschah die Darstellung bei Lampenlicht. Das Bleisalz wurde bei 105° getrocknet und analysirt.

I. 0,3945 g Substanz gaben 0,9400 CO_2 und 0,3820 H_2O.
II. 0,3510 „ „ „ 0,8340 „ „ 0,3887 „ und 0,0700 PbO.
III. 0,6000 g Substanz gaben 0,1620 $PbSO_4$.
IV. 0,4770 „ „ „ 0,1315 „

	Berechnet für		
	$(C_{29}H_{57}O_2)_2Pb$	$(C_{30}H_{59}O_2)_2Pb$	$(C_{31}H_{61}O_2)_2Pb$
C	64,38	64,92	65,43
H	10,54	10,64	10,73
Pb	19,15	18,665	18,20

	Gefunden				
	I.	II.	III.	IV.	Mittel
	durch eigene Analysen :				
C	64,96	64,80	—	—	64,88
H	10,73	10,72	—	—	10,72
Pb	—	18,53	18,45	18,83	18,60
	von Pieverling :				
Pb	18,35	18,65	—	—	18,50.

Die Bleisalze stimmen also unter einander und im Mittel für die Formel $(C_{30}H_{59}O_2)_2Pb$. Für das gleiche Moleculargewicht der Säure stimmen die Analysen des Silbersalzes.

I. 0,3167 g Substanz gaben 0,7475 CO_2 und 0,3060 H_2O.
II. 0,9400 „ „ „ 0,1810 Ag.

	Berechnet für		
	$C_{29}H_{57}O_2Ag$	$C_{30}H_{59}O_2Ag$	$C_{31}H_{61}O_2Ag$
C	63,88	64,44	64,95
H	10,46	10,56	10,65
Ag	19,77	19,27	18,80

	Gefunden		
	I.	II.	Mittel
	durch eigene Analysen:		
C	64,35	—	—
H	10,73	—	—
Ag	—	19,25	—
	von Pieverling:		
Ag	19,38	19,23	19,30.

Auch Story Maskelyne fand bei der Analyse des Silbersalzes Werthe, die für $C_{30}H_{59}O_2Ag$ stimmen. Es darf deshalb mit ziemlicher Sicherheit das Moleculargewicht der Melissinsäure mit $C_{30}H_{60}O_2$, dasjenige des Myricylalkohols mit $C_{30}H_{62}O$ angegeben werden. — Von den Salzen der Melissinsäure wurden neben dem Blei- und Silbersalz diesen analog dargestellt das Magnesium-, Natrium-, Kupfer- und Mangansalz.

Das Bleisalz schmilzt bei 118 bis 119° und erstarrt bei 117,5°; es ist unlöslich in heifsem Alkohol und Aether, schwer löslich in siedendem Toluol und Eisessig. In seiner Löslichkeit ganz wie das Bleisalz ist das Magnesiumsalz.

Das Kupfersalz und das Mangansalz verhalten sich ähnlich, nur sind sie beide in siedendem Benzol auch leicht löslich. Das Kupfersalz sintert bei 113° zusammen, das Mangansalz bei 118°; genaue Schmelzpunkte lassen sich nicht angeben, da beide Salze ganz allmählich schmelzen.

In der Kälte scheiden sich die Salze aus den angegebenen Lösungsmitteln fast vollständig ab.

Die dritte Hauptfraction, erhalten aus Carnaubawachsseife durch Extraction mit Petroleumäther, bei 100° schmelzend, wurde durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Petroleumäther und aus einem Gemisch von Benzol und Aether schliefslich auf den constanten Schmelzpunkt 103,5 bis 103,8° gebracht; bei 102,5° erstarrt der geschmolzene Körper wieder. Er stellt ein rein weifses, feinkrystallinisches Pulver dar, das weniger elektrisch als der Melissylalkohol ist. Story Maskelyne, der diesen Körper auch aus dem Carnaubawachs isolirt hat, giebt für ihn den Schmelzpunkt 105° an. Trotz vieler Mühe ist es nicht gelungen, den gleichen Schmelzpunkt zu erreichen.

Die Verbindung ist ziemlich schwer löslich in siedendem Petroleumäther, löst sich nur in den höher siedenden Theilen reichlicher auf, ebenso in einem Gemisch von Benzol und Aether; beim Verdunsten des letzteren krystallisirt sie in feinen kurzen radialen Nädelchen.

Bei der Elementaranalyse wurden erhalten von :

I.	0,3070 g	Substanz	0,8805	CO_2	und	0,3816 H_2O.
II.	0,3830 „	„	1,0965	„	„	0,4709 „
III.	0,4205 „	„	1,2042	„	„	0,5192 „

	Berechnet für			Gefunden			
	$C_{24}H_{50}O_2$	$C_{25}H_{52}O_2$	$C_{26}H_{54}O_2$	I.	II.	III.	Mittel
C	77,84	78,12	78,39	78,22	78,08	78,10	78,13
H	13,51	13,54	13,56	13,81	13,66	13,72	13,73

Story Maskelyne stellte die Formel $C_{39}H_{82}O_3$ (mit 78,26 pC. C und 13,71 pC. H) für seine Verbindung auf, ohne über ihre Natur irgend welche Angaben zu machen. Die Elementaranalyse giebt darüber natürlich für sich allein keinen Aufschlufs.

Eine Carboxylgruppe kann die Verbindung nicht enthalten,

da sie sonst in der Seife an Natron gebunden, durch Petroleumäther nicht extrahirt worden wäre.

Nach dem angegebenen Verfahren wurde die Verbindung mit Natronkalk erhitzt. Bei 250 bis 260° trat eine starke Gasentwicklung ein. Das Gas wurde gemessen und als reiner Wasserstoff erkannt. Folgendes ist das quantitative Resultat:

I. 0,5070 g Substanz.
Zimmertemperatur vorher 15,2, nachher 16,5°.
Druck vorher 739,5 mm, nachher 820 mm,
Abgelesenes Volum 87,9 cbcm.
Corrigirtes " 90,55 "
= 0,0081134 g = 1,600 pC.

II. 0,3455 g Substanz.
Zimmertemperatur vorher 18°, nachher 20°.
Barometerstand vorher 746 mm, nachher 745 mm.
Abgelesenes Volum 67,9 cbcm.
Corrigirtes " 62,013 cbcm.
= 0,0055564 g = 1,608 pC.

Da die Verbindung 1,6 pC. Wasserstoff entwickelt, so sind nach früheren Angaben 1,8 bis 2 pC. oder vier Molekeln Wasserstoff entwickelbar. Die beiden Sauerstoffatome können also nicht in einer Carboxylgruppe enthalten sein, auch nicht in Aldehydgruppen, da diese zusammen nur zwei Molekeln Wasserstoff abspalten können. In einer esterartigen Verbindung können die Sauerstoffatome auch nicht enthalten sein, da ein Ester bei der Verseifung jedenfalls zerlegt worden wäre. Es bleibt somit nur noch übrig, dafs die zwei Sauerstoffatome in zwei Alkoholgruppen vorkommen. Ein zweiwerthiger Alkohol $C_{23}H_{46}(CH_2OH)_2$ würde beim Erhitzen mit Natronkalk in der That 2 pC. Wasserstoff abspalten:



$$C_{23}H_{46}(CH_2.OH)_2 + 2NaOH = C_{23}H_{46}(COONa)_2 + 4H_2.$$

Der zweiwerthige Alkohol würde dabei in das Natronsalz einer Dicarbonsäure übergehen. Um diese Dicarbonsäure nachzuweisen, wurden 6 g der Verbindung mit 15 g Natronkalk bis

zum Aufhören der Wasserstoffentwicklung erhitzt. Das Product wurde mit Petroleumäther ausgekocht, um etwa gebildete Kohlenwasserstoffe zu extrahiren; durch Petroleumäther konnte indeſs nichts extrahirt werden.

Die getrocknete Masse wurde durch längeres Kochen mit Salzsäure zersetzt. Die abgeschiedene Säure, die in kochendem Wasser nicht schmilzt, wurde mehrmals mit diesem behandelt, darauf dreimal aus Alkohol und zweimal aus einem Gemisch von Petroleumäther und Aether umkrystallisirt; beim Verdunsten des letzteren schied sie sich in weiſsen krystallinischen Flocken ab, die ziemlich elektrisch sind und einen constanten Schmelzpunkt von 102,5°, einen Erstarrungspunkt von 100,2° haben. Die Säure ist löslich in siedendem Alkohol, Benzol, höher siedendem Petroleumäther, einem Gemisch von Aether und Petroleumäther.

Zur Analyse wurde nicht die Säure selbst, sondern ihr Bleisalz genommen. Dasselbe wurde erhalten durch Fällen einer verdünnten alkoholischen Lösung der Säure mit essigsaurem Blei, Abfiltriren und sorgfältiges Auskochen mit Alkohol. Das Bleisalz wurde bei 105° getrocknet und analysirt :

I. 0,3100 g Substanz gaben 0,5490 CO_2 und 0,2137 H_2O.
II. 0,4082 g „ „ 0,7289 „ „ 0,2792 „
III. 0,3955 g „ „ 0,1945 $PbSO_4$.
IV. 0,4210 g „ „ 0,2066 „

	Berechnet für		
	$C_{22}H_{44}(CO_2)_2Pb$	$C_{23}H_{46}(CO_2)_2Pb$	$C_{24}H_{48}(CO_2)_2Pb$
C	47,76	48,62	49,44
H	7,29	7,45	7,61
Pb	34,32	33,55	32,80

	Gefunden				
	I.	II.	III.	IV.	Mittel
C	48,29	48,70	—	—	48,49
H	7,66	7,60	—	—	7,63
Pb	—	—	33,60	33,52	33,56.

Die Analyse des Bleisalzes spricht somit für eine Dicarbonsäure $C_{23}H_{46}(COOH)_2$. Die Verbindung, aus welcher die Säure entstanden, ist daher wirklich ein zweiwerthiger Alkohol $C_{23}H_{46}(CH_2OH)_2$. Das Bleisalz $C_{23}H_{46}\begin{matrix}\diagup COO \diagdown \\ \diagdown COO \diagup\end{matrix}Pb$ ist unlöslich in siedendem Aether, Alkohol, Benzol, kaum löslich in siedendem Toluol, leicht löslich in siedendem Eisessig; es zersetzt sich beim Erhitzen auf 125°, ohne dafs es vorher eigentlich geschmolzen wäre.

Die Säuren des Carnaubawachses.

Um die im Carnaubawachs enthaltenen Säuren zu trennen, wurde zunächst das Natronsalz der Säuren, d. i. die mit Petroleumäther extrahirte Wachsseife mit Alkohol ausgekocht. Der gröfste Theil der Seife löste sich hierbei, wurde heifs abfiltrirt und schied sich beim Erkalten als Gallerte bedeutend reiner ab. Durch Absaugen des Alkohols und Abpressen, Aufkochen mit Wasser, um den Alkohol zu verjagen, Zersetzen mit Salzsäure, Umschmelzen aus reinem Wasser und Trocknen wurde das Gemenge der Säuren erhalten. Fein gekörnt, wurde dies Gemenge in einem continuirlichen Extractionsapparat mit Petroleumäther extrahirt und daraus folgende Fractionen erhalten:

Fraction	1,	Schmelzpunkt	72°
„	2	„	73 bis 74°
„	3	„	75°
„	4	„	75 bis 76°
„	5	„	80 bis 83°
„	6	„	84 bis 85°
„	7	„	85 bis 85,5°
„	8	„	85 bis 85,5°
„	9	„	85 bis 85,5°
„	10	„	85,5 bis 86°.

Die Fractionen 7 bis 10 waren nur noch sehr gering. Es hatte sich überhaupt fast die ganze gekörnte Säure im

Petrolumäther gelöst. Der geringe Rückstand wurde mit der in Alkohol nicht gelösten Seife (wahrscheinlich Kalkseife, herrührend von dem bei der Verseifung angewandten Brunnenwasser) vereinigt und beide mit Salzsäure zersetzt. Die abgeschiedene Säure wurde auch wieder gekörnt, extrahirt und die dabei erhaltenen Fractionen mit den gleichschmelzenden der obigen Extraction vereinigt. Der ganz unbedeutende Rückstand, zum gröfsten Theil aus Filtrirpapier u. s. w. bestehend, wurde mit bei 110 bis 120° siedendem Petroleumäther ausgekocht, ohne dafs dieser noch etwas zu extrahiren vermochte.

Um die in den verschiedenen Fractionen immer noch gemengt enthaltenen Säuren zu trennen, wurde zunächst eine fractionirte Fällung mit essigsaurer Magnesia aus der alkoholischen Lösung versucht. Es zeigten sich dabei aber so abnorme Verhältnisse, die erst bei der späteren Untersuchung ihre Erklärung fanden, dafs eine andere Trennungsmethode gesucht werden mufste. Durch Combination von fractionirter Fällung der Säuren durch essigsaure Magnesia in der neutral reagirenden alkoholischen Lösung mit fractionirter Krystallisation der aus dem Magnesiumsalz wieder abgeschiedenen Säuren aus Petroleumäther, welcher zur völligen Lösung ungenügend erwärmt war, wurde nach öfterer Wiederholung wenigstens eine annähernde Trennung der beiden hauptsächlichsten Bestandtheile, wenn auch mit vieler Mühe, erreicht. In dem zur völligen Lösung ungenügend erwärmten Petroleumäther blieb nämlich hauptsächlich ein Bestandtheil vom Schmelzpunkt 100° ungelöst, während bei der fractionirten Fällung sich hauptsächlich das Magnesiumsalz einer Säure vom Schmelzpunkt 72 bis 84° ausschied, was auffallend erscheint, da sonst doch die Säuren von gröfserem Moleculargewicht und höherem Schmelzpunkt sich zuerst als Magnesiumsalz ausscheiden. Durch dies abwechselnde Behandeln mit

warmem Petroleumäther und fractionirte Fällen mit essigsaurer Magnesia wurden schliefslich die folgenden drei Fractionen erhalten :

Fraction α	1)	Schmelzpunkt	70°
	2)	„	72 bis 74°
„ β		„	76 bis 79°
„ γ		„	100°.

Von diesen drei Fractionen ist die zweite die bedeutendste. Die Fraction α ist viel geringer, während die Fraction γ nur etwa 8 bis 10 g betrug.

Die beiden Fractionen α und β wurden nach einander einer erneuten, sorgfältigen fractionirten Fällung mit Magnesiumacetat unterworfen, und zwar so, dafs immer vier Fractionen gemacht wurden, wovon die erste und die vierte relativ gering waren. Die beiden mittleren Fractionen wurden dann vereinigt und einer erneuten Fällung mit Magnesiumacetat unterworfen und dies wurde so lange fortgesetzt, bis ein Unterschied im Schmelzpunkt der aus den einzelnen Fällungen abgeschiedenen Säuren nicht mehr nachzuweisen war. So gab die Fraction α folgende Serie von Fällungen :

Serie A.	I.	Fällung.	Schmelzpunkt	73-74°;		Erstarrungspunkt	70,0°
	II.	„	„	72,5°		„	70,5°
	III.	„	„	71,5°		„	70,0°
	IV.	„	„	70°		„	68°.

Fraction II und III der Serie A wurden vereint einer neuen Fällung unterworfen; dies gab :

Serie B.	I.	Fällung.	Schmelzpunkt	73°;		Erstarrungspunkt	70,6°
	II.	„	„	72,5°		„	71°
	III.	„	„	72,3°		„	70,8°
	IV.	„	„	71,8°		„	70,5°.

Fraction II und III der Serie B gaben eine neue Reihe :

Serie C.	I.	Fällung.	Schmelzpunkt	72,8°;		Erstarrungspunkt	71,8°
	II.	„	„	72,5°		„	71,5°
	III.	„	„	72,4°		„	71,3°
	IV.	„	„	72,0°		„	71,0°.

Fraction II und III der Serie C gaben die neue Serie :

Serie D.	I. Fällung.	Schmelzpunkt 72,6°;	Erstarrungspunkt 71,8°
	II. „	„ 72,5°	„ 71,8°
	III. „	„ 72,5°	„ 71,6°
	IV. „	„ 72,0°	„ 71,3°.

Die Schmelzpunkte in den Serien D und C zeigten unter sich nur noch eine ganz geringe Differenz und wurden daher die Fractionen II und III der Serie D als einheitliche Substanz aufgefafst und nach deren Umkrystallisation zu den Analysen verwendet.

Aus der Fraction β wurde durch fractionirte Fällung mit essigsaurer Magnesia erhalten :

Serie A.	I. Fällung.	Schmelzpunkt 80°;	Erstarrungspunkt 77,5°
	II. „	„ 79,2°	„ 77,7°
	III. „	„ 78,8°	„ 77,2°
	IV. „	„ 78,0°	„ 77,0°
	V. „	„ 76,0°	„ 75°.

Fraction II, III und IV der Serie A gaben die neue Serie :

Serie B.	I. Fällung.	Schmelzpunkt 79,4°;	Erstarrungspunkt 77,7°
	II. „	„ 79,0°	„ 77,8°
	III. „	„ 78,8°	„ 77,6°
	IV. „	„ 78,3°	„ 77,2°.

Fraction II und III der Serie B gaben die Serie :

Serie C.	I. Fällung.	Schmelzpunkt 79,2°;	Erstarrungspunkt 77,9°
	II. „	„ 79,0°	„ 78°
	III. „	„ 78,8°	„ 77,8°
	IV. „	„ 78,5°	„ 77,6°.

Fraction II und III der Serie C gaben die Serie :

Serie D.	I. Fällung.	Schmelzpunkt 79,1°;	Erstarrungspunkt 78°
	II. „	„ 79,0°	„ 78,1°
	III. „	„ 78,8°	„ 78,0°
	IV. „	„ 78,6°	„ 77,2°.

Fraction II und III der Serie D gaben die neue Serie :

Serie E.	I. Fällung.	Schmelzpunkt 79,0°;	Erstarrungspunkt 78,3°
	II. „	„ 78,8°	„ 78,2°
	III. „	„ 78,8°	„ 78,2°
	IV. „	„ 77,8°	„ 78,1°.

Die Schmelzpunkte der Serie D und E zeigten unter sich also nur noch eine ganz geringe Differenz, und wurden deshalb die Fractionen II und III der Serie E als einheitliche Substanz betrachtet.

Nachdem so der Schmelzpunkt der reinsten Substanz festgestellt, wurde aus den ersten und letzten Fractionen der Serien A bis E noch so viel als möglich von der reinen Säure vom Schmelzpunkt 78,8 bis 79° durch fractionirte Fällung zu gewinnen gesucht.

Aus der Fraction γ wurde durch wiederholtes Auskochen mit wenig Alkohol noch eine geringe Menge Säure bei 82 bis 84° schmelzend (offenbar ein Gemenge) ausgezogen. Der Rückstand schmilzt bei 103 bis 104°, erstarrt bei 82 bis 84°.

Von diesen drei aus den sauren Bestandtheilen des Carnaubawachses isolirten Verbindungen unterscheiden sich zwei in ihrem Verhalten wesentlich von der dritten. Die beiden ersten Verbindungen vom Schmelzpunkt 72,5 und 79° zeigen den ausgesprochenen Charakter von Säuren, und zwar von ziemlich hochmolecularen Fettsäuren, während die dritte Verbindung vom Schmelzpunkt 103 bis 104° keinen ausgesprochenen Charakter besitzt und die Erkennung desselben Schwierigkeiten bot.

Die Untersuchung der beiden ersten Säuren wurde daher zunächst vollendet, ehe der dritte Körper auf seine weiteren Eigenschaften untersucht wurde.

Die beiden Säuren vom Schmelzpunkt 72,5 und 79,0° unterscheiden sich von den ihnen homologen und auch metameren Fettsäuren dadurch, dafs sie, aus geschmolzenem Zustand wieder erstarrt, nicht wie diese krystallinische Structur zeigen. Trotz der häufig wiederholten fractionirten Fällung zeigt die aus den Magnesiumsalzen abgeschiedene Säure keine krystallinische Structur, wie sie z. B. die Melissinsäure und auch die Cerotinsäure des Bienenwachses zeigen. — Um die

Säuren womöglich doch krystallinisch zu erhalten, wurden von jeder derselben einige Gramm mit Natronkalk auf 300° erhitzt. Wie zu erwarten war, trat keine Wasserstoffentwicklung ein. Die Säuren zeigten aber, aus den Salzen wieder abgeschieden, nach wie vor ein amorphes Aussehen. — Story Maskelyne giebt zwar an, dafs die Säuren leicht mit krystallinischer Structur zu erhalten seien durch langsames Erhitzen derselben auf 220 bis 240°, Umkrystallisiren aus Alkohol und Aether und Schmelzen der auskrystallirten Säure. Es wurde genau nach seinen Angaben verfahren, die Säuren konnten jedoch aus der Schmelze nicht krystallinisch erhalten werden.

Im Uebrigen verhalten sich die beiden Säuren vom Schmelzpunkt 72,5 und 79° ganz wie zwei wirkliche Glieder der Fettsäurereihe.

Die erste der beiden Säuren hat, wie bereits angegeben, einen Schmelzpunkt von 72,5°, einen Erstarrungspunkt von 71,8°. Sie tritt quantitativ sehr zurück im Carnaubawachs. Die Säure ist leicht löslich in siedendem Alkohol, Aether, Petroleumäther, Benzol, scheidet sich aus allen diesen Medien in der Kälte als fein krystallinisches Pulver ab. Die Elementaranalyse der bei 98° getrockneten Substanz gab :

I. Von 0,3365 g Substanz 0,9685 CO_2 und 0,3995 H_2O.

II. „ 0,3257 g „ 0,9320 „ „ 0,3800 „

	Berechnet für		
	$C_{23}H_{46}O_2$	$C_{24}H_{48}O_2$	$C_{25}H_{50}O_2$
C	77,96	78,26	78,53
H	12,99	16,04	13,09

	Gefunden		
	I.	II.	Mittel
C	78,49	78,04	78,27
H	13,22	12,97	13,03.

Die Analyse spricht also für eine Säure $C_{24}H_{48}O_2$; um aber deren Formel mit gröfserer Sicherheit festsetzen zu können, wurde das Bleisalz dargestellt und dessen Bleigehalt

bestimmt. Aus einer ziemlich verdünnten alkoholischen Lösung der Säure wurde durch Bleiacetat das Bleisalz gefällt, abfiltrirt und mit einem grofsen Ueberschufs von heifsem Alkohol ausgewaschen. Die Bleibestimmung des bei 103° getrockneten Salzes gab folgende Resultate :

I. 0,4482 g Substanz gaben 0,1445 $PbSO_4$.

II. 0,3692 g „ „ 0,1186 „

	Berechnet für		
	$(C_{23}H_{45}O_2)_2Pb$	$(C_{24}H_{47}O_2)_2Pb$	$(C_{25}H_{49}O_2)_2Pb$
Pb	22,67	21,99	21,36

	Gefunden		
	I.	II.	Mittel
Pb	22,00	21,94	21,97.

Die Säure entspricht also der Formel $C_{23}H_{47}COOH$ und ist mit der Lignocerinsäure metamer. — Aufser dem Bleisalz wurden auf analoge Weise dargestellt das Kupfer-, Zink- und Magnesiumsalz.

Das Bleisalz schmilzt bei 110 bis 111°, erstarrt wieder bei 108 bis 109°; es ist leicht löslich in siedendem Eisessig und Toluol, ziemlich schwer löslich in siedendem Benzol, unlöslich in siedendem Alkohol und Aether.

Das Kupfersalz wird bei 105 bis 118° allmählich weich; der Schmelzpunkt läfst sich nicht genau feststellen; es zersetzt sich bei einer wenig höheren Temperatur. Es löst sich leicht in siedendem Eisessig und Toluol, schwer in Benzol, gar nicht in siedendem Alkohol und Aether.

Das Zinksalz läfst auch keinen genauen Schmelzpunkt erkennen; seine Löslichkeit ist der des Kupfersalzes ähnlich.

Sämmtliche angeführten Salze scheiden sich aus den erwähnten Lösungsmitteln beim Erkalten wieder ab, die meisten fein krystallinisch, zum Theil auch flockig und gallertartig.

Die Säure vom Schmelzpunkt 78,8 bis 79° und Erstarrungspunkt 78,2°, welche die Hauptmenge der sauren Bestandtheile des Carnaubawachses ausmacht, ist leicht löslich

in heifsem Alkohol, Aether, Petroleumäther und Benzol; in der Kälte scheidet sie sich aus Alkohol gallertartig, aus den anderen Lösungsmitteln fein krystallinisch ab.

Die Elementaranalyse der bei 98° getrockneten reinsten Säure gab folgende Resultate :

I. 0,3070 g Substanz gaben 0,8902 CO_2 und 0,3668 H_2O.
II. 0,3115 g „ „ 0,9023 „ „ 0,3735 „

	Berechnet für		
	$C_{26}H_{52}O_2$	$C_{27}H_{54}O_2$	$C_{28}H_{56}O_2$
C	78,79	79,02	79,25
H	13,13	13,17	13,21

	Gefunden		
	I.	II.	Mittel
C	79,08	79,00	79,04
H	13,25	13,32	13,28.

Um die Formel mit gröfserer Sicherheit festzustellen, wurde ganz analog wie bei der vorhergehenden Säure das Bleisalz dargestellt, bei 103° getrocknet und analysirt :

I. 0,4455 g Substanz gaben 0,1338 $PbSO_4$.
II. 0,5230 g „ „ 0,1525 „

	Berechnet für		
	$(C_{26}H_{51}O_2)_2Pb$	$(C_{27}H_{53}O_2)_2Pb$	$(C_{28}H_{55}O_2)_2Pb$
Pb	20,76	20,19	19,65

	Gefunden		
	I.	II.	Mittel
Pb	20,52	19,92	20,22.

Die Säure entspricht also der Formel $C_{27}H_{54}O_2$ und ist mit der Cerotinsäure identisch oder, wenn man die nicht krystallinische Structur als Unterschied gelten lassen will, vielleicht nur isomer.

Aufser dem Bleisalz wurden auf analoge Weise dargestellt das Kupfer-, Silber-, Nickel- und Magnesiumsalz.

Das Bleisalz schmilzt bei 115 bis 116°, erstarrt bei 113 bis 114°; es ist leicht löslich in siedendem Eisessig und Toluol, schwer löslich in siedendem Benzol, unlöslich in siedendem Alkohol und Aether.

Das Kupfersalz, dessen Schmelzpunkt nicht beobachtet werden konnte, zeigt die gleiche Löslichkeit wie das Bleisalz.

Das Nickelsalz ist löslich in siedendem Eisessig, Benzol und Toluol, unlöslich in Alkohol und Aether. Das Magnesiumsalz ist leicht löslich in siedendem Eisessig und Toluol, unlöslich in Alkohol und Aether.

Aus den Lösungsmitteln scheiden sich die angeführten Salze beim Erkalten fein krystallinisch ab.

Die dritte Fraction γ, vom Schmelzpunkt 103°, welche in der Wachsseife an Natron gebunden neben den beiden eben beschriebenen Säuren $C_{24}H_{48}O_2$ und $C_{27}H_{54}O_2$ vorkommt, zeichnet sich vor diesen beiden durch ihr eigenthümliches Verhalten aus. Trotz aller darauf verwandten Mühe gelang es nicht, in der alkoholischen Lösung dieses Körpers mit essigsaurem Magnesium, Kupfer oder Blei einen Niederschlag zu erhalten.

Die Säurenatur dieses Körpers mufste daher zweifelhaft werden. Beim Kochen mit alkoholischem Kali bildete der Körper aber wieder eine Seifengallerte, die ausgesalzen, getrocknet und nochmals mit Petroleumäther extrahirt wurde. Das Extract war höchst unbedeutend, schmolz bei 102° und bestand augenscheinlich aus dem schon beschriebenen zweiwerthigen Alkohol $C_{28}H_{46}\begin{cases}CH_2OH\\CH_2OH\end{cases}$. Die Seife wurde wieder mit Salzsäure zersetzt. Die abgeschiedene, über 100° schmelzende Substanz wurde nach mehrmaligem Auskochen mit Wasser durch dreimaliges Umkrystallisiren aus Isobutylalkohol und zweimaliges Umkrystallisiren aus schwerflüchtigem Petroleumäther als weifses krystallinisches Pulver vom constanten Schmelzpunkt 103,5° erhalten. Dasselbe ist schwerlöslich in siedendem 90 procentigem Alkohol, etwas leichter in absolutem Alkohol, in Benzol und Toluol, löst sich ziemlich leicht in siedendem Isobutylalkohol und in schwerflüchtigem Petroleum-

-äther; beim Erkalten scheidet es sich aus jenem als Gallerte, aus diesem als krystallinisches Pulver ab.

Die Elementaranalyse der bei 98° getrockneten Substanz gab folgendes Resultat :

I. 0,2970 g Substanz gaben 0,8463 CO_2 und 0,3365 H_2O.

II. 0,2555 g „ „ 0,7298 „ „ 0,2881 „

	Berechnet für		
	$C_{20}H_{38}O_2$	$C_{21}H_{40}O_2$	$C_{22}H_{42}O_2$
C	77,42	77,77	78,11
H	12,26	12,35	12,43

	Gefunden		
	I.	II.	Mittel
C	77,71	77,90	77,81
H	12,59	12,53	12,56.

Die Elementaranalyse spricht demnach für einen Körper von der Zusammensetzung $C_{21}H_{40}O_2$, giebt aber keinen Aufschlufs über die Natur dieses Körpers. Um diese zu erkennen, wurde der Körper mit Natronkalk erhitzt und das dabei entwickelte Gas aufgefangen, gemessen und als Wasserstoff erkannt. Das Product wurde weiter untersucht.

Das quantitative Resultat der Wasserstoffbestimmung ist folgendes :

I. Angewandte Substanz 0,3400 g.
Zimmertemperatur vorher 21,5°, nachher 23°.
Barometerstand vorher 747 mm, nachher 746 mm.
Abgelesenes Volum 40,3 cbcm.
Corrigirtes „ 35,32 „
= 0,003163 g = 0,930 pC.

II. Angewandte Substanz 0,5200 g.
Zimmertemperatur vorher 22,0°, nachher 22,2°.
Barometerstand vorher 747 mm, nachher 747 mm.
Abgelesenes Volum 60,6 cbcm.
Corrigirtes „ 53,40 „
= 0,004785 g = 0,920 pC.

Mittel beider Bestimmungen 0,925 pC.

Einer wirklich gefundenen Menge von 0,925 pC. entwickeltem Wasserstoff entsprechen aber nach den früher angestellten Versuchen 1,0 bis 1,1 pC. entwickelbarer Wasserstoff. Da die vorliegende Verbindung $C_{21}H_{40}O_2$ etwa 1 pC. Wasserstoff, also zwei Molekeln abspaltet, so mufs sie entweder zweimal die Aldehydgruppe, oder einmal die Alkoholgruppe in irgend einer Bindung enthalten. Das Vorhandensein von zwei Aldehydgruppen ist wenig wahrscheinlich; es ist nicht anzunehmen, dafs ein Doppelaldehyd beim Kochen mit alkoholischem Alkali sich verseifen und bei dem Zersetzen der Seife mit Säure sich wieder regeneriren sollte. Das Verhalten der Verbindung gegen Alkali spricht auch gegen das Vorhandensein einer einfachen CH_2OH-Gruppe, wobei dem zweiten Sauerstoffatom etwa eine ketonähnliche Bindung zukommen würde.

Es bliebe als einziger Fall noch die Existenz einer Gruppe



$\begin{matrix}-C=O \\ \quad >O \\ -C=H_2\end{matrix}$ übrig und zwar vorkommend als inneres Esteranhydrid einer Oxysäure. Ein gewöhnlicher Ester kann nämlich nicht vorliegen, da ein solcher bei der Verseifung in seine beiden Bestandtheile vollständig zerlegt worden wäre, ohne dafs, nach der Extraction mit Petroleumäther, beim Zersetzen der Seife mit Säure die Regeneration des Esters möglich wäre. Dafs aber die untersuchte Substanz das innere Esteranhydrid einer Oxysäure, und zwar einer γ-Oxysäure, also ein Lacton ist, dafür spricht das ganze Verhalten derselben. In der Carnaubawachsseife an Natron gebunden, als

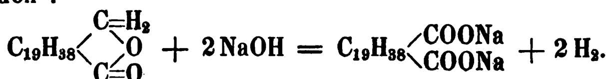


$C_{19}H_{38}\begin{matrix}\diagup COONa \\ \diagdown CH_2OH\end{matrix}$, wird die Verbindung durch Salzsäure nicht als $C_{19}H_{38}\begin{matrix}\diagup COOH \\ \diagdown CH_2OH\end{matrix}$ abgespalten, sondern als Esteranhydrid



$C_{19}H_{38}\begin{matrix}\diagup CO \diagdown \\ \diagdown CH_2 \diagup\end{matrix}O$; sie wurde daher durch essigsaure Magnesia

u. s. w. nicht gefällt, wenn auch ein Theil bei der fractionirten Fällung mit den fettsauren Magnesiasalzen niedergeschlagen worden ist. Dadurch ist denn auch die grofse Mühe bedingt, welche die Trennung der drei verschiedenen sauren Bestandtheile des Carnaubawachses durch fractionirte Fällung und fractionirtes Lösen in warmem Petroleumäther verursacht hat. Ist die untersuchte Verbindung wirklich das innere Esteranhydrid einer Oxysäure, so mufs aus demselben beim Erhitzen mit Natronkalk das Salz einer Dicarbonsäure gebildet werden :



$$C_{19}H_{38}\Big\langle\begin{matrix}C=H_2\\ O\\ C=O\end{matrix} + 2\,NaOH = C_{19}H_{38}\Big\langle\begin{matrix}COONa\\ COONa\end{matrix} + 2\,H_2.$$

Dies war wirklich der Fall. Das erhaltene Natronkalksalz wurde mit Salzsäure zersetzt, die abgeschiedene Säure über Wasser mehrmals umgeschmolzen und durch öfteres Umkrystallisiren aus Alkohol und Petroleumäther als weifses feines Pulver erhalten, das nur wenig krystallinisch ist und bei 89,5 bis 90° schmilzt. Zur Elementaranalyse wurde das Bleisalz verwendet. Es wurde erhalten durch Fällen einer verdünnten alkoholischen Lösung der Säure mit einer alkoholischen Bleiacetatlösung. Das bei 103° getrocknete Salz gab bei der Analyse folgendes Resultat :

I. 0,3360 g Substanz gaben 0,5528 CO_2 und 0,2180 H_2O.
II. 0,4200 g „ „ 0,6939 „ „ 0,2601 „
III. 0,6990 g „ „ 0,3760 $PbSO_4$.
IV. 0,5870 g „ „ 0,3153 „

	Berechnet für		
	$C_{18}H_{36}(CO_2)_2Pb$	$C_{19}H_{38}(CO_2)_2Pb$	$C_{20}H_{40}(CO_2)_2Pb$
C	43,87	44,92	45,91
H	6,58	6,77	6,95
Pb	37,84	36,89	36,00

	Gefunden				
	I.	II.	III.	IV.	Mittel
C	44,86	45,05	—	—	44,96
H	7,21	6,88	—	—	7,04
Pb	—	—	36,75	36,705	36,72.

Das analysirte Bleisalz ist daher wirklich dasjenige der Dicarbonsäure $C_{19}H_{38}\genfrac{<}{}{0pt}{}{COOH}{COOH}$, womit auch nachgewiesen ist, dafs die ursprüngliche Verbindung das Esteranhydrid einer Oxysäure ist.

Der Schmelzpunkt des Bleisalzes war nicht zu beobachten; das Bleisalz ist löslich in siedendem Eisessig, unlöslich in siedendem Toluol, Benzol und Petroläther.

Zum Schlufs gebe ich noch eine Zusammenstellung der im Carnaubawachs nachgewiesenen Körper :

1) Ein Kohlenwasserstoff vom Schmelzpunkt 59 bis 59,5°.
2) Ein Alkohol $C_{26}H_{53}.CH_2OH$ vom Schmelzpunkt 76°.
3) Myricylalkohol $C_{29}H_{59}.CH_2OH$ vom Schmelzpunkt 85,5°. Aus dem Alkohol wurde die Melissinsäure $C_{29}H_{59}.COOH$ vom Schmelzpunkt 90° dargestellt.
4) Ein zweisäuriger Alkohol $C_{23}H_{46}\genfrac{<}{}{0pt}{}{CH_2.OH}{CH_2.OH}$ vom Schmelzpunkt 103,5 bis 103,8°. Aus dem Alkohol wurde die Säure $C_{23}H_{46}(CO_2H)_2$ vom Schmelzpunkt 102,5° erhalten.
5) Eine Säure $C_{23}H_{47}.COOH$ vom Schmelzpunkt 72,5°, isomer mit der Lignocerinsäure.
6) Eine Säure $C_{26}H_{53}.COOH$ vom Schmelzpunkt 79°, identisch oder isomer mit der Cerotinsäure.
7) Eine Säure $C_{19}H_{38}\genfrac{<}{}{0pt}{}{CH_2OH}{COOH}$, eine Oxysäure, resp. ihr Lacton $C_{19}H_{38}\genfrac{<}{}{0pt}{}{CH_2}{CO}\!\!>O$ vom Schmelzpunkt 103,5°; daraus wurde die Dicarbonsäure $C_{19}H_{38}(COOH)_2$ vom Schmelzpunkt 90° dargestellt.

Einige Reactionen des Jods auf organische Verbindungen bei erhöhter Temperatur;

von *Bohuslaw Raýman* und *Karl Preis.*

(Eingelaufen den 28. Februar 1884.)

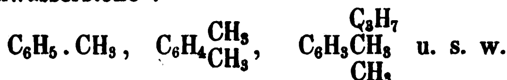
Die Einwirkung von Chlor und Brom auf aromatische Verbindungen ist schon aus verschiedenen Gesichtspunkten studirt worden; man kennt die Gesetze ihrer Substitutionsfähigkeit, die Umstände, unter denen sie die Wasserstoffatome des aromatischen Kerns und diejenigen der Seitenketten substituiren, wie sie sich verhalten, wenn Chlor oder Brom schon im Benzolkerne vorkommen, welche Stellung sie einnehmen, wenn NO_2 oder SO_3H in denselben enthalten sind. Merz und Weith haben mit ihren Schülern die Reactionsfähigkeit dieser Elemente mit organischen Verbindungen bei erhöhter Temperatur studirt und gefunden, daſs der Benzolkern für sich perchlorirt resp. perbromirt wird, daſs dagegen die Seitenketten als CCl_4, C_2Cl_4, C_2Cl_6 u. s. w. abgetrennt werden; einfache organische Verbindungen zeigten bei diesen Reactionen eine Tendenz zur Bildung des Benzolkerns.

Ueber die Functionen des Jods ist nur wenig Positives bekannt, denn seine Substitutionsfähigkeit wird durch die Eigenschaften des Jodwasserstoffs paralysirt. Vereinzelt ist die Arbeit Schützenberger's*) über die Einwirkung von Jod auf Toluol; derselbe erhielt bei dieser Reaction : Xylol, Benzyltoluol und Kohlenwasserstoffe der Formel n $C_{14}H_{11}$. Daſs Jodwasserstoff bei erhöhter Temperatur Seitenketten aromatischer Verbindungen loszutrennen vermag, ist schon einigemal beobachtet worden (Berthelot bei Acenaphten, Tiemann und Haarman bei Coniferylalkohol u. s. w.).

---

*) Compt. rend. 75, 1767.

Wie wir nachgewiesen haben*), wirkt Jod bei 250° auf aromatische Verbindungen, die mit längeren Seitenketten versehen sind, in der Weise ein, dafs die Seitenketten losgetrennt und in Methyle zersplittert werden, welche letzteren dann in den Kern substituirend eintreten. Wir haben nämlich aus Terpentinöl, Cymol, Campher, Amylbenzol eine Reihe aromatischer Kohlenwasserstoffe :



$$C_6H_5 . CH_3 , \quad C_6H_4\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix} , \quad C_6H_3\begin{matrix}C_3H_7\\CH_3\\CH_3\end{matrix} \quad \text{u. s. w.}$$

erhalten, deren Bildung neben dem destructiven Abbau eine Synthese voraussetzt**). Neben diesen Reactionen hat sich auch die hydrirende Einwirkung des Jodwasserstoffs geltend gemacht; alle Fractionen enthielten Hydride, die nicht isolirt werden konnten, weil die Ausbeute ungemein gering und unsere Aufmerksamkeit in erster Linie auf aromatische Kohlenwasserstoffe gerichtet war.

Neben aromatischen Kohlenwasserstoffen und deren niedriger siedenden Hydriden enthielten die Röhren in bedeutender Menge Gase, welche der Paraffinreihe angehörende niedere Kohlenwasserstoffe sind.

In dieser Reaction war eine gewisse Analogie des Jods mit Chlor und Brom unverkennbar, die Synthesen erforderten jedoch noch eine Erklärung.

---

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **12**, 219 u. **13**, 344.

**) Als wir mit dem Studium der Reactionsproducte aus der Einwirkung von Jod auf Campher beschäftigt waren, erhielten wir aus der bei 175 bis 180° destillirenden Fraction durch Einwirkung von rauchender Schwefelsäure eine Sulfonsäure, deren Baryumsalz 23,31 bis 23,79 pC. Ba lieferte und 3,15 pC. H_2O enthielt. Diese Analyse entspricht $(C_{10}H_{13}.SO_3)_2Ba + H_2O$. Da diese Fraction neben $C_{10}H_{14}$ auch Hydride enthielt, halten wir es für wahrscheinlich, dafs aus *unreinen* Cymolen (denn ein isomeres Cymol ist wohl ausgeschlossen) manchmal eine Sulfonsäure entsteht, deren Baryumsalz blofs 1 Mol. Krystallwasser enthält. Das Salz war ziemlich leicht in Wasser löslich.

Eine blofse Molecularumlagerung der Methyle aus den Seitenketten konnten wir nicht annehmen, denn das energische Jod mufste mitgeholfen haben, und so schritten wir zu Alkylphenylsynthesen aus Jodphenylen und Jodalkylen, nach dem Schema :



$$C_6H_5J + JCH_3 = C_6H_5.CH_3 + J_2.$$

Mit Rücksicht auf die destructiven Eigenschaften des Jods stellten wir unsere Versuche in der Weise an, dafs aromatische Kohlenwasserstoffe mit Jodalkylen und *sehr wenig* Jod bei 250° in zugeschmolzenen Röhren erhitzt wurden (4 bis 8 Stunden). Den bei der Reaction stets gebildeten Jodwasserstoff versuchten wir dadurch zu beseitigen, dafs wir Alkylbromide zusetzten, unter der Voraussetzung, dafs der nach folgender Gleichung :



$$CH_3Br + JH = CH_3J + BrH$$

entstandene Bromwasserstoff keinen schädlichen Einflufs ausüben, das gebildete Jodalkyl dagegen noch von Nutzen sein könnte. In anderen Fällen wurde Isobutyalkohol zugesetzt, der in Folge seiner Constitution zum Abbau von Jodmethylen besonders geeignet schien. Die Ausbeute an höheren Kohlenwasserstoffen war wirklich in diesem Falle sehr ausgiebig und wurde nur das Studium der Reactionsproducte durch gleichzeitige Bildung von Isobutylbenzolen und deren Homologen erschwert.

Benzol (aus Benzoësäure) mit Jodmethyl und Jod. — Den geöffneten Röhren entwichen reichliche Mengen von Gas; die Analyse desselben ergab folgende Resultate :

		Druck	Temp.	red. Volum
anfängliches Volum	174,9	0,1534 m	0,5°	26,82
+ Luft	445,0	0,4188 m	0,0°	186,35
+ O	616,5	0,5856 m	0,3°	361
nach der Explosion	572,4	0,5406 m	0,9°	308,3
nach der Absorption der CO_2	523,6	0,5383 m	0,3°	281,3.

$V = 26,82 = 1,000$
$V_O = 0,4938 = 0,5$
$V_H = 1,958 = 2$

Es ist nach dieser und nach anderen Analysen das Gas *Methan*.

Das Methan ist entstanden durch die Einwirkung von JH (Jod auf Benzol) auf JCH_3 *).

Die flüssigen Reactionsproducte begannen bei etwa 80° zu sieden und stieg der Siedepunkt allmählich bis über 200°.

Die *Fraction 110 bis 115* enthielt *Toluol* (Dichte 3,097 bis 3,15, Mol.-Gew. 89,62 bis 91,23, *Toluol* verlangt 3,179 und 92). Qualitativ wurde Toluol folgendermafsen nachgewiesen: in die Dämpfe der siedenden Fraction wurde Chlor eingeleitet; das Reactionsproduct, mit einer wässerigen Lösung von salpetersaurem Blei gekocht, entwickelte einen intensiven Geruch nach Bittermandelöl, zum Beweis, dafs Toluol vorhanden war. Das ursprüngliche Benzol ergab bei analoger Behandlung ein negatives Resultat.

Die höher siedenden Fractionen enthielten höhere Kohlenwasserstoffe.

Toluol mit Jodäthyl und Jod. — Die geringen unter 100° siedenden Antheile der erhaltenen Reactionsproducte wurden damals mittelst der bekannten Isatinreaction auf Benzol untersucht. Das Resultat war, wie jetzt selbstverständlich ist, ein negatives.

Fraction 138 bis 140°: Dampfdichte nach dem Verfahren von V. Meyer 3,725 bis 3,74. Mol.-Gew. 107,8 bis 108,4 (Xylole verlangen 3,66 und 106).

	Berechnet für		Gefunden
	C_8H_{10}	C_8H_{12}	
C	90,57	88,89	89,95
H	9,43	11,11	9,94.

Mit einem Gemisch von Salpeterschwefelsäure wurde ein

*) Butlerow, diese Annalen **144**, 36.

Theil dieser Fraction in Nitrokörper umgewandelt; der im kochenden Alkohol am wenigsten lösliche Antheil krystallisirte in harten gelblichen Nadeln, die bei 176° schmolzen und mithin *Trinitrometaxylol* waren. Die Analyse ergab :

	Berechnet für $C_6H(NO_2)_3(CH_3)_2$	Gefunden
C	39,83	39,89
H	2,90	3,18
N	17,44	17,45
O	39,83	—

Neben dem Trinitrometaxylol wurde noch ein in Alkohol löslicherer Antheil in geringer Menge gefunden, der unbestimmt um 135° schmolz (*Trinitroparaxylol ?*).

Ein Theil dieser Fraction wurde mit $K_2Cr_2O_7$ und verdünnter H_2SO_4 oxydirt, die gebildeten Säuren wurden auf bekanntem Wege getrennt und als *Terephtalsäure* und *Isophtalsäure* erkannt. Elementaranalyse des Säuregemisches :

	Berechnet für $C_6H_4(CO_2H)_2$	Gefunden
C	57,85	58,71
H	3,62	3,90
O	38,53	—

Die Resultate der Analyse lassen vermuthen, dafs der Substanz eine geringe Menge einer kohlenstoffreicheren Säure beigemischt war.

Es waren somit in dieser Fraction *Xylole* (vielleicht auch Aethyltoluol) und vorwiegend *Metaxylol* enthalten. Dafs das Metaxylol nicht als Hydrid vorhanden war, ist aus dem Siedepunkte der Fraction ersichtlich. Das *Hexahydrometaxylol* siedet bekanntlich bei 117 bis 120°.

Die *Fraction 156 bis 160°*: Dampfdichte 4,129 bis 4,15, Mol.-Gew. 119,5 bis 120,3 (C_9H_{12} verl. 4,14 und 120).

	Berechnet für		Gefunden
	C_9H_{12}	C_9H_{14}	
C	90	88,53	89,59
H	10	11,47	10,17.

Ein Theil der Fraction wurde unter Zusatz von Jod bromirt, das Product mit Alkohol ausgekocht. Der in Alkohol am wenigsten lösliche Antheil ergab : 66,95 pC. Br; $C_9H_9Br_3$ verlangt 67,22 pC. Br.

Die höheren Fractionen (mit sehr grofsen Dampfdichten) *erstarrten* selbst nach tagelangem Stehen im Eiskeller und in Kältemischungen *nicht*; dieselben enthielten somit wahrscheinlich Hydride und Aethylphenyle.

Metaxylol, Jodmethyl und Jod. — Nach der Brückner'schen (Fittig'schen) Methode dargestelltes Metaxylol ergab viel Gas und ziemlich viel flüssiges Reactionsproduct.

Fraction 160 bis 161° : Dampfdichte = 4,27, Mol.-Gew. 123,5 (berechnet für C_9H_{12} 4,14 und 120).

Die Sulfonsäuren dieser Fraction lieferten Baryumsalze, welche, scharf getrocknet, 25,57 pC. Ba enthielten. $(C_9H_{11}SO_3)_2Ba$ verlangt 25,64 pC. Ba.

Die Natriumsalze dieser Sufonsäuren wurden in Sulfamide umgewandelt und diese aus Alkohol umkrystallisirt. Es resultirten harte farblose Säulen, welche bei 176° schmolzen, daneben sternförmig gruppirte Nadeln mit dem Schmelzpunkt 145°.

Die Fraction enthielt mithin *Pseudocumol* neben *Mesitylen.*

Die Fractionen 170 bis 180° und 180 bis 190° ergaben nach den Dampfdichtebestimmungen Zahlen, die mit $C_{10}H_{14}$ übereinstimmen (4,64 bis 4,678, Mol.-Gew. 134,3 bis 135,4; $C_{10}H_{14}$ verlangt 4,63, Mol.-Gew. 134) und wurden folglich vereinigt bromirt. Es gelang nur nach wiederholtem Auskochen und Umkrystallisiren aus Alkohol ein Bromid zu gewinnen, welches zwischen 195 und 202° schmolz und analysirt folgende Zahlen lieferte :

	Berechnet für $C_{10}H_{11}Br_3$	Gefunden	
C	41,10	41,18	—
H	4,11	4,22	—
Br	54,79	—	55,18.

Dieses Bromid dürfte am ehesten einem Kohlenwasserstoffe entsprechen, welchen Holtmeyer*) aus Mesitylen dargestellt hat.

Die Elementaranalyse des zwischen 205 und 223° siedenden Antheils ergab :

	Berechnet für $C_{11}H_{16}$	Gefunden
C	89,19	89,07
H	10,81	10,86.

Bei einem Vergleich dieses Resultats mit der Zusammensetzung der vorhergehenden niederen Fractionen bemerkt man, dafs der Wasserstoffgehalt sinkt, der Kohlenstoffgehalt steigt, und dafs mithin diese höher siedenden Fractionen mehr aromatische Kohlenwasserstoffe als Hydride enthalten.

Käufliches gereinigtes Pseudocumol (Pseudocumol und Mesitylen) mit Jodäthyl und Jod. — Mit Jodmethyl wurde ein Gemisch von Kohlenwasserstoffen erhalten, deren Trennung uns nicht gelang. Wir nahmen deshalb unsere Zuflucht zu Jodäthyl. Aus der zwischen 180 und 190° siedenden Fraction erhielten wir durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol und schliefslich aus Alkoholäther ein Bromid, dessen Analyse folgende Zahlen lieferte :

	Berechnet für $C_{10}H_{11}Br_3$	Gefunden	
C	32,35	32,21	—
H	2,96	3,15	—
Br	64,69	—	64,79.

Der diesem Bromide entsprechende Kohlenwasserstoff dürfte $C_6H_3(C_2H_5)(CH_3)_2$ sein, und zwar das symmetrische Aethyldimethylbenzol, dessen *Tribromid* nach Jakobsen's Angabe**) bei 218° schmilzt. Nach Wroblewsky***)

*) Zeitschrift f. Chem. 1867, 689.

**) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 7, 1434.

***) Diese Annalen 192, 217.

siedet $C_6H_3 \langle {C_2H_5 \atop (CH_3)_2}$ (1 : 3 : 5) bei 185° und bleibt noch bei — 20° flüssig. Unser Kohlenwasserstoff ist der Fraction 180 bis 190° entnommen, welche gleichfalls bei längerem Belassen im Eiskeller und in Kältemischungen nicht erstarrte.

Unter Mitwirkung von Jod wurde mithin im Mesitylen das Methyl durch Aethyl (aus Jodäthyl) ersetzt.

Selbst aus diesen nur unvollkommen studirten*) Synthesen sieht man, dafs auch unsere Beobachtungen bei Terpentinöl, Cymol und Campher auf diese Weise ihre Erklärung finden. Jod wirkt auf die Kohlenwasserstoffe, liefert Jodphenyle, trennt längere Seitenketten ab und löst sie in Jodmethyl auf, welches mit den Jodphenylen im Sinne unserer Synthesen reagirt.

Hexyljodid und Jod. — Wie bekannt erhielt Wall**) Perbrombenzol bei der Einwirkung von überschüssigem Brom auf Hexyljodid, und Krafft***) Perchlorbenzol bei einer ähnlichen Behandlung von Hexyljodid mit Chlor.

100 g Hexyljodid aus Mannit (Siedepunkt 167 bis 168°) wurden mit 25 g Jod 5 Stunden lang auf 256° erhitzt. Den geöffneten Röhren entströmten in grofser Menge brennbare Gase und Jodwasserstoff. Das flüssige Reactionsproduct enthielt nur wenig *Jodmethyl*, die gröfste Menge siedete bei 67 bis 70°, sodann stieg rasch die Temperatur auf 167°.

Fraction 67 bis 70° : Dampfdichte 3,034 bis 3,020 (Mol.-Gew. 87,8 bis 87,23); *Hexan* verlangt 2,999, Mol.-Gew. 86.

---

*) Das Studium dieser Synthesen ist durch das Vorkommen von Hydriden und wegen der geringen Ausbeute sehr zeitraubend und dürften diese Schwierigkeiten die Unvollkommenheiten der vorliegenden Arbeit entschuldigen. Da es uns nicht möglich ist, in nächster Zeit diese Versuche in grofsem Mafsstabe auszuführen, haben wir uns entschlossen, die bisher erzielten Resultate zu veröffentlichen.

**) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 9, 1506.

***) Daselbst 9, 1085.

	Berechnet für	Gefunden		
	C_6H_{14}	I.	II.	III.
C	83,72	84,05	—	84,02
H	16,28	15,79	15,90	15,85

Die untersuchte Fraction ist mithin Hexan, enthielt jedoch noch einen kohlenstoffreicheren Kohlenwasserstoff beigemengt. Der Verlauf der Reaction ist klar; es ist dies die Einwirkung von Jodwasserstoff auf Hexyljodid.

Mittelst unserer Jodreaction erklären wir uns einige unklare Angaben in der chemischen Literatur : beispielsweise erhielt Th. Weyl*) durch die Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf Campher eine Reihe von Kohlenwasserstoffen, unter deren Oxydationsproducten er auch die *Uvitinsäure* fand. Diese Säure hat *drei* Seitenketten, während die ursprüngliche Substanz nach allen Reactionen zu urtheilen nur *zwei* Seitenketten besitzt. Es mufste mithin das ausgeschiedene Jod eine ähnliche Synthese hervorgebracht haben, wie wir sie eben geschildert.

K. K. böhmische polytechnische Hochschule in Prag.

Ueber Zinnbromide;

von *Denselben.*

I. *Zinndibromid.*

Dasselbe wurde von Baland durch Erhitzen von Zinn in Bromwasserstoffgas, von Löwig durch Erhitzen von Quecksilberbromid mit metallischem Zinn dargestellt; nähere Angaben über die Eigenschaften desselben, selbst eine Analyse vermissen wir in der einschlägigen Literatur.

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1, 96.

Beim Erhitzen von Zinn in Bromwasserstoff condensirte sich in dem Verbrennungsrohr direct hinter der erhitzten Stelle eine durchsichtige ölige Flüssigkeit, welche beim Erkalten zu einer schwach durchscheinenden, etwas grau gefärbten Masse erstarrte. Beim Lösen in verdünnter wässeriger Bromwasserstoffsäure erwies sich das Präparat vermengt mit geringen Mengen fein zertheilten metallischen Zinns, welches ungelöst zurückblieb. Behufs Reinigung wurde das Präparat im Stickstoffstrom umdestillirt.

Die Analyse ergab : 42,71 pC. Sn, 57,34 pC. Br.
$SnBr_2$ verlangt : 42,45 pC. Sn und 57,55 pC. Br.

Das Zinndibromid bildet eine krystallinische, schwach gelblich gefärbte, durchscheinende Masse, schmilzt bei 215,5° zu einer durchsichtigen, schwach gelblichen Flüssigkeit, welche bei 215° wieder erstarrt. Dichte = 5,117 (bei 17° in Terpentinöl bestimmt). Durch Wasser wird dasselbe theilweise zersetzt unter Abscheidung eines weifsen Oxybromides.

Wasserhaltiges Zinndibromid. — Beim Abdampfen einer Lösung von Zinn in wässeriger Bromwasserstoffsäure scheidet sich nach Löwig eine gallertartige Masse ab, welche beim weiteren Erhitzen Bromwasserstoff entwickelt.

Zinn löst sich in concentrirter warmer Bromwasserstoffsäure leicht; aus der hinreichend concentrirten, überschüssigen Bromwasserstoff enthaltenden Lösung scheiden sich beim Erkalten farblose Nadeln eines wasserhaltigen Zinndibromids aus. Mitunter krystallisirt die stark eingeengte Flüssigkeit nicht und hinterläfst bei fortgesetztem Abdampfen schliefslich eine gallertartige Masse. Man erhält jedoch stets krystallisirtes Dibromid, wenn nur so weit eingedampft wird, bis eine Probe der Flüssigkeit zu krystallisiren beginnt, nachdem man derselben eine geringe Menge schon fertiger Krystalle zugesetzt hat. Auch die Mutterlauge scheidet nach einiger Zeit noch Krystalle ab.

0,8195 g Substanz lieferten 0,4021 SnO_2 und 1,0890 AgBr.
0,7144 g Substanz gaben 0,3525 SnO_2 und 0,8960 AgBr.
0,8461 g Substanz lieferten 0,4190 SnO_2.
0,6262 g Substanz gaben 0,04240 H_2O.

	Berechnet für		Gefunden			
	$SnBr_2 + 2H_2O$	$SnBr_2 + H_2O$				
Sn	37,58	39,86	38,60	38,82	38,96	—
Br	50,95	54,06	53,95	53,36	—	—
H_2O	11,47	6,08	—	—	—	6,67.

Die gefundenen Zahlen stehen entschieden der Formel $SnBr_2 . H_2O$ näher, als derjenigen mit $2 H_2O$; die Differenzen mögen darin begründet sein, dafs es schwierig ist, die Krystalle vollständig von der dickflüssigen Mutterlauge zu befreien. Das wasserhaltige Zinndibromid bildet farblose, nadelförmige, oder dünne prismatische Krystalle, welche sich in Wasser nicht klar lösen.

Wird eine Lösung von Zinndibromid mit Bromammonium versetzt, so scheiden sich aus der entsprechend concentrirten Flüssigkeit feine farblose Nadeln eines *Ammoniumzinnbromids* $(NH_4)_2SnBr_4 . H_2O$ ab. Gefunden : Sn 28,58 (theoretisch 28,64) und Br 58,30 (theoretisch 59,31 pC.)

Aus einer gemischten Lösung von *Zinndibromid* mit *Chlorammonium* (1 Mol. : 1 Mol.) schieden sich bei Winterkälte ziemlich grofse, weifse, porcellanartige, prismatische Krystalle ab, die sich in Wasser nur unter theilweiser Zersetzung lösten. Die Krystalle sind orthorhombisch ($\breve{a} : \bar{b} : c$ = 0,69588 : 1 : 0,77240); berechnete Flächen : ∞P, $\infty P \breve{\infty}$, $P \bar{\infty}$. Die Analyse lieferte Zahlen, welche der Formel $SnBr_2 . 2NH_4Cl . H_2O$ entsprechen. Gefunden 29,17 pC. Sn (theoretisch 29,28) und 163,1 pC. Silbersalze (AgBr + AgCl) (die Theorie verlangt 164,5 pC.).

Wird mehr Zinnbromid angewendet als im ersten Falle, so krystallisiren dem Ansehen nach gleiche porcellanartige Krystalle,

doch ist im Chlorammonium ein Theil des Chlors durch Brom ersetzt. So wurden in einem Falle Krystalle erhalten, denen die Formel $SnBr_2 . 2NH_4(Br, Cl) . H_2O$ zukommt [Br : Cl in $NH_4(Br, Cl)$ wie 20 : 27]. Aehnliche Verhältnisse fanden wir wieder bei gemischten Lösungen von Zinntetrabromid und überschüssigem Chlorammonium, in denen $SnBr_4$ einen Theil des Broms durch Chlor ersetzt hatte : $Sn(Br, Cl)_4 . 2NH_4Cl$ (Br und Cl in $Sn(Br, Cl)_4$ = 200 : 206 (annähernd 1 Br auf 2 Cl).

II. *Zinntetrabromid.*

Zinntetrabromid ist bisher nur wenig studirt worden. Von neueren Publicationen ist uns nur eine Arbeit von T. Carnelley und L. T. Shea*) bekannt, worin Mittheilungen über Dampfdichte, Schmelzpunkt und Siedepunkt des Tetrabromids gemacht werden.

Zu unseren Untersuchungen benutzten wir ein Zinntetrabromid, welches auf bekannte Weise durch Einwirkung von Brom auf erwärmtes Zinn und Rectification dargestellt wurde. Bei den ersten Präparationen wurde chlorhaltiges Brom angewendet und erhielten wir ein Rohproduct, welches beim Erkalten nur theilweise erstarrte, während ein ziemlich bedeutender Theil flüssig blieb. Derselbe begann bei 170° zu sieden und schied die Fraction bis 196° beim Erkalten und selbst längerem Stehen nur geringe Mengen eines festen, krystallisirten Präparats ab; Fraction 196 bis 198° erstarrte theilweise, Fraction 198 bis 223° fast vollständig. Durch wiederholte Destillation der flüchtigsten Fraction wurde schliefslich eine Flüssigkeit erhalten, welche auch nach längerem Stehen keine Krystalle mehr absonderte. Dieselbe enthält Brom und Chlor.

*) Chem. News **36**, 264; Jahresber. für Chem. u. s. w. 1877, 278; 1878, 295.

0,6958 g derselben lieferten 0,2645 SnO_2 = 29,90 pC. Sn und 1,2420 g AgBr + AgCl = 178,5 pC. AgBr + AgCl.

Diese Zahlen stimmen mit einem Zinnchlorobromid, welches entsprechend der Formel $SnBr_3Cl$ (29,99 pC. Sn und 179,6 pC. AgBr + AgCl) zusammengesetzt ist. Auch die sonstigen Eigenschaften dieser Verbindung stimmen mit dem von Ladenburg*) beschriebenen Zinnchlorobromid überein; sie bildet nämlich eine gelbliche, das Licht stark brechende, schwere Flüssigkeit, welche sich bei gewöhnlicher Temperatur ohne sichtbare Zersetzung mit Wasser mischen läfst, beim Erwärmen der hinlänglich verdünnten Flüssigkeit jedoch sämmtliches Zinn in Form von Zinnsäure absondert. — Fraction 202 bis 203° erstarrte vollständig und erwies sich als $SnBr_4$.

0,7180 g Substanz lieferten 0,266 SnO_2 und 1,338 AgBr.

	Berechnet		Gefunden
Sn	118	26,94	27,18
Br_4	320	73,06	72,90
	438	100,00.	

Zu allen nachfolgenden Untersuchungen wurde ein aus reinem chlorfreiem Brom und Zinn dargestelltes Zinnbromid verwendet.

Das *reine Zinntetrabromid* bildet bei gewöhnlicher Temperatur eine weifse, perlmutterglänzende Substanz. Das aus einer Lösung in Zinnbromochlorid beim Erkalten abgeschiedene Tetrabromid bildet prächtige, grofse, wasserklare Krystalle, deren Messung jedoch an ihrer geringen Beständigkeit scheiterte; die Krystallflächen wurden an der Luft fast augenblicklich matt. Noch schönere trockene Krystalle, ob zwar in kleineren Dimensionen, bilden sich durch freiwillige Sublimation des Zinntetrabromids, wenn dasselbe in einem wohlverschlossenen, jedoch nur theilweise gefüllten Glasgefäfse aufbewahrt wird; es verdampft allmählich und condensirt sich

*) Diese Annalen Suppl. 8, 60.

an der dem Licht abgewendeten Glaswand in Form einzelner flächenreichen, fast demantglänzenden Krystalle. Der Schmelzpunkt wurde in drei Versuchen übereinstimmend bei 33° gefunden (Carnelley und Shea 30°); dabei schmilzt das Bromid zu einer wasserhellen, das Licht stark brechenden Flüssigkeit, welche auch unter den Schmelzpunkt abgekühlt (namentlich in Capillarröhrchen) flüssig bleibt und erst nach einiger Zeit erstarrt. Die Dichte des geschmolzenen Präparats beträgt 3,349 bei 35° (Bödecker fand 3,322 bei 39°). Der Siedepunkt liegt bei 203,3° (corrigirt). Jod und Schwefel lösen sich in geschmolzenem Tetrabromid äufserst leicht auf. In kaltem Wasser löst sich das Bromid ohne sichtbare Zersetzung, beim Erwärmen scheidet sich jedoch Zinnsäure ab.

Durch ein glühendes Glasrohr geleitet zersetzen sich die Dämpfe des Bromids nur in geringem Mafse.

Erwärmtes Tetrabromid absorbirt energisch Ammoniak und verwandelt sich in eine weifse Substanz. Das Reactionsproduct wurde zu wiederholten Malen, nach jeweiligem Pulverisiren, der Einwirkung des Ammoniaks ausgesetzt. Die Analysen des so erhaltenen Products führten zu keinen übereinstimmenden Resultaten. Erhitzt man jedoch dasselbe in einem Kölbchen, so entströmen anfangs bedeutende Mengen Ammoniak, später verdampft die Substanz und condensirt sich im oberen Theil des Kolbens in Form eines schwach gelblichen, zusammenhängenden Sublimats.

0,7073 g der sublimirten Substanz lieferte 0,2253 SnO_2 und 1,116 AgBr.

	Berechnet für $SnBr_4(NH_3)_2$		Gefunden
Sn	118	25,00	25,01
Br_4	320	67,80	67,23
$2NH_3$	34	7,20	—
		100,00.	

Die untersuchte Substanz ist mithin $SnBr_4 . 2NH_3$.

Wasserhaltiges Zinntetrabromid. — Läfst man festes Zinnbromid an der Luft liegen, so zerfliefst es binnen kurzer Zeit unter Wasseraufnahme; die Lösung liefert im Exsiccator über Schwefelsäure eine wasserhaltige Verbindung in Form farbloser, stark glänzender, an der Luft schwach rauchender Krystalle. Dieselben Krystalle werden erhalten, wenn Zinntetrabromid in wenig Wasser gelöst und die Lösung im Exsiccator über Schwefelsäure der Krystallisation überlassen wird.

0,7740 g Substanz aus an der Luft zerflossenem $SnBr_4$ lieferten 0,2812 SnO_2 und 0,6465 Ag (aus AgBr).

0,6880 g Substanz (aus der Lösung) gaben 0,2055 SnO_2 und 0,9924 AgBr.

	Berechnet		Gefunden	
Sn	118	23,14	23,50	23,50
Br_4	320	62,74	61,38	61,86
$4\,H_2O$	72	14,12	—	—
		100,00.		

Die Verbindung ist mithin $SnBr_4 . 4\,H_2O$.

Zinnbromid-Bromwasserstoffsäure. — Diese Verbindung erhielten wir gelegentlich das erstemal beim Studium der Einwirkung von Zinntetrabromid und Brom auf Alkohole. Wird Amylalkohol mit Zinnbromid und Brom behandelt, so entweichen bedeutende Mengen von Bromwasserstoff; beim Abkühlen scheiden sich aus der Flüssigkeit feine farblose Prismen oder Nadeln ab, welche rasch zwischen Filtrirpapier getrocknet und analysirt wurden. Eine schnelle Manipulation mit dieser Substanz ist deshalb nöthig, weil sie an der Luft äufserst unbeständig ist und rasch zerfliefst.

0,6349 g Substanz lieferten 0,1287 SnO_2 und 0,9535 AgBr. Bei der Elementaranalyse wurde kein Kohlenstoff gefunden und blofs 20,63 pC. Wasser erhalten.

	Berechnet			Gefunden
Sn	118	15,86		15,96
Br_6	480	64,52		63,91
H_2	2	0,27	auf Wasser umgerechnet 2,43 } 21,78	20,63.
$8\,H_2O$	144	19,35	19,35 (zusammen 21,78)	

Die Verbindung ist mithin eine Zinnbromidbromwasserstoffsäure $H_2SnBr_6 . 8 H_2O$. Dieselbe Säure wurde auch direct aus $SnBr_4$ und HBr dargestellt, und zwar auf die Weise, dafs $SnBr_4$ in möglichst kleiner Menge Wasser gelöst und die Lösung mit HBr gesättigt wurde. Die Flüssigkeit lieferte eine farblose, aus feinen Nadeln bestehende, an der Luft stark rauchende, äufserst zerfliefsliche Substanz.

0,9061 g Substanz lieferten 0,1826 SnO_2 und 1,3729 Ag (aus AgBr).

1,0412 g Substanz gaben 0,2103 SnO_2 und 1,5681 AgBr.

Die gefundenen Zahlen stimmen mit den für obige Formel $H_2SnBr_6 . 8 H_2O$ berechneten überein.

Salze der Zinnbromidbromwasserstoffsäure. — Von diesen Salzen sind bisher unseres Wissens blofs das Kalium- und Ammoniumsalz dargestellt worden.

Ehe wir zu den einzelnen von uns dargestellten Salzen übergehen, wollen wir nur kurz erwähnen, dafs aus der Reihe der Alkalimetalle Cs, Rb und NH_4 in Form concentrirter Lösungen ihrer Salze durch eine bromwasserstoffsaure Lösung des Zinntetrabromids gefällt und die entsprechenden Doppelsalze in Form farbloser krystallinischer Niederschläge abgeschieden werden. Kalisalzlösungen werden unter diesen Bedingungen nicht gefällt; übergiefst man jedoch direct festes Bromkalium mit der HBr-Lösung des $SnBr_4$, so scheidet sich auch hier das Doppelsalz in krystallinischer Form ab.

Zinnnatriumbromid, $Na_2SnBr_6 + 6 H_2O$. — Läfst man eine Lösung von $SnBr_4$ in H_2O mit einer Lösung der berechneten Menge von NaBr unter dem Exsiccator über H_2SO_4 allmählich verdampfen, so scheidet sich zuerst NaBr aus; später erscheint das Doppelsalz in Form von ziemlich grofsen, farblosen bis schwach gelblichen, prismatischen, in Wasser äufserst leicht löslichen Krystallen :

1. 0,8809 g Substanz lieferten 0,1808 SnO_2 und 1,3098 AgBr.
2. 1,0127 g „ „ 0,2065 SnO_2.

3. 0,6955 g Substanz lieferten 0,141 SnO_2 und 1,035 AgBr.
4. 0,412 g „ gaben 0,0820 Na_2SO_4.

	Berechnet	Gefunden 1.	2.	3.	4.
Sn	15,69	16,15	16,04	15,95	—
Br_6	63,83	63,23	—	63,32	—
Na_2	6,12	—	—	—	6,45
6 H_2O	14,36	—	—	—	—

Zinncalciumbromid, $CaSnBr_6 + 6 H_2O$. — Aus dem Gemische beider Bromide schied sich über H_2SO_4 eine farblose, krystallinische, aus feinen Nadeln bestehende Salzmasse ab, welche rasch zwischen Filtrirpapier von der Mutterlauge befreit und über H_2SO_4 getrocknet wurde. Diese Verbindung ist äufserst zerfliefslich.

1. 0,5269 g Substanz gaben 0,1072 SnO_2 und 0,7974 AgBr.
2. 0,6405 g „ „ 0,1313 SnO_2 „ 0,0497 $CaSO_4$.

	Berechnet		Gefunden 1.	2.
Sn	118	15,85	16,00	16,13
Br_6	480	64,34	64,40	—
Ca	40	5,36	—	5,55
6 H_2O	108	14,45	—	—
	746	100,00.		

Zinnstrontiumbromid, $SrSnBr_6 + 6 H_2O$. — Aus der gemischten Lösung krystallisirte vorerst $SrBr_2$ in grofsen prismatischen, aus feinen Nadeln zusammengesetzten Gebilden, dann das Doppelbromid in Form einer krystallinischen, schwach gelblich gefärbten, äufserst hygroskopischen Masse. Dieselbe war jedoch stets mit $SnBr_4 . 4 H_2O$ gemengt und konnte nie frei von demselben erhalten werden. Nach Abzug des aus der Analyse berechneten $SnBr_4 . 4 H_2O$ und Umrechnung des Restes auf 100 ergab sich folgende Zusammensetzung:

	Berechnet		Gefunden
Sn	118	14,87	15,12
Sr	87,5	11,03	11,21
Br_6	480	60,49	61,54
6 H_2O	108	13,61	12,13
	793,5	100,00	100,00.

Zinnmagnesiumbromid, $MgSnBr_6 + 10 H_2O$. — Die gemischten Lösungen beider einfachen Salze lieferten farblose bis schwach gelbliche, dicke, tafelförmige, an der Luft leicht zerfliefsliche Krystalle; dieselben wurden rasch zwischen Filtrirpapier getrocknet und sodann der Analyse unterworfen :

1. 0,7586 g Salz lieferten 0,1420 SnO_2 und 0,1927 $Mg_2P_2O_7$.
2. 0,9283 g Substanz gaben 0,175 SnO_2 und 1,3018 AgBr.

	Berechnet		Gefunden	
			1.	2.
Sn	118	14,71	14,72	14,83
Mg	24	2,99	3,08	—
Br_6	480	59,07	—	59,67
$10 H_2O$	180	22,45	—	—
	812	100,00.		

Zinnmanganbromid, $MnSnBr_6 + 6 H_2O$. — Wurde beim Verdampfen der gemischten Lösungen in Form von grofsen (bis $1^1/_2$ cm im Durchmesser), schwach gelblichen, an der Luft zerfliefslichen Krystallen erhalten.

1. 0,8066 g Substanz gaben 0,161 SnO_2 und 0,0845 Mn_3O_4.
2. 0,4216 g „ „ 0,0831 SnO_2 und 0,6213 AgBr.

	Berechnet		Gefunden	
			1.	2.
Sn	118	15,51	15,70	15,51
Mn	55	7,23	7,54	—
Br_6	480	63,06	—	62,67
$6 H_2O$	108	14,20	—	—
	761	100,00.		

Zinneisenbromid, $FeSnBr_6 + 6 H_2O$. — Scheidet sich beim Verdampfen der gemischten Lösungen in Form körniger zerfliefslicher, grünlich bis gelblich gefärbter Krystalle ab, welche sich beim Aufbewahren braun färben :

1. 0,9430 g Substanz gaben 0,1882 SnO_2 und 0,0975 Fe_2O_3.
2. 0,7095 g „ „ 0,1421 SnO_2 und 1,0409 AgBr.

	Berechnet		Gefunden 1.	Gefunden 2.
Sn	118	15,49	15,70	15,75
Fe	56	7,35	7,24	—
Br_6	480	62,99	—	62,43
6 H_2O	108	14,18	—	—
		100,00.		

Zinnnickelbromid, $NiSnBr_6 + 8 H_2O$, bildet apfelgrüngefärbte, körnige, zerfliefsliche Krystalle.

1,3395 g Substanz gaben 0,2417 SnO_2, 0,1352 NiO und 1,8914 AgBr.

	Berechnet	Gefunden
Sn	14,74	14,19
Ni	7,37	7,94
Br_6	59,91	60,08
8 H_2O	17,98	—

Zinnkobaltbromid, $CoSnBr_6 + 10 H_2O$. — Aus der syrupdicken gemischten Lösung scheidet sich das Doppelsalz in Form gelblichrother, tafelförmiger, zerfliefslicher Krystalle ab.

1. 0,9042 g Substanz gaben 0,1651 SnO_2 und 1,2114 AgBr.
2. 0,8414 g „ „ 0,1517 SnO_2.
3. 0,8119 g „ „ 0,1463 SnO_2 und 0,0586 Co.

	Berechnet	Gefunden 1.	Gefunden 2.	Gefunden 3.
Sn	14,10	14,36	14,18	14,17
Co	7,06	—	—	7,22
Br_6	57,33	57,01	—	—
10 H_2O	21,51	—	—	—
	100,00.			

Zinnoxybromide. — Gelegentlich der im Vorhergehenden mitgetheilten Arbeit stiefsen wir wiederholt auf gröfstentheils in Wasser unlösliche Oxybromide von wechselnder Zusammensetzung. Von Oxybromiden, die sich in krystallinischer Form abschieden, seien hier nachfolgende zwei namhaft gemacht :

$Sn_3Br_6O . 12 H_2O$. — Dasselbe bildete sich aus einer Baryumzinnbromidlösung, als in dieselbe metallisches Zinn ge-

legt wurde; unter dem Exsiccator schieden sich allmählich farblose prismatische Kryställchen ab, welche nur Spuren von Baryum enthielten. Behufs Analyse wurde vorerst durch Erwärmen Stannhydrat abgeschieden, aus dem Filtrat das übrige Sn mit Schwefelwasserstoff als SnS gefällt, nach dem Abfiltriren der überschüssige H_2S mit Kupfersulfatlösung entfernt und schliefslich das Brom als AgBr ausgeschieden:

0,3214 g Substanz lieferten 0,0414 SnO_2 (abgeschieden als Metazinnsäure) = 10,14 pC. Sn und 0,0935 g SnO_2 (als SnS) = 22,88 pC. Sn^{II} und 0,343 AgBr = 45,51 pC. Br.

0,4715 g Substanz gaben 0,06825 SnO_2 = 11,89 pC. Sn^{IV} und 0,128 SnO_2 = 21,36 pC. Sn^{II}.

0,453 g Substanz gaben 0,4875 AgBr = 45,78 pC. Br.

	Berechnet	Gefunden	
Sn^{IV}	11,07	11,39	10,14
Sn_2^{II}	22,14	21,36	22,88
Br_6	45,02	45,78	45,51

Die Mutterlauge von der eben beschriebenen Verbindung lieferte ein weiteres, in Form von farblosen feinen Nädelchen sich ausscheidendes Oxybromid von der Zusammensetzung $Sn_3Br_8O_2 . 10\,H_2O$.

0,6824 g ergaben 0,249 SnO_2 = 28,70 pC. Sn^{IV}, weitere 0,0082 SnO_2 = 0,94 pC. Sn^{II} und 0,8599 AgBr = 53,62 pC. Br.

Da somit diese Substanz etwas der bei der ersten Krystallisation abgeschiedenen Verbindung enthielt, wurden vorerst von den gefundenen procentischen Mengen die für 0,94 pC. Sn^{II} entsprechenden Antheile der Verbindung $Sn_3Br_6O . 12\,H_2O$ abgezogen und der Rest auf 100 umgerechnet.

	Berechnet	Gefunden
Sn_3^{IV}	29,35	29,48
Br_8	53,07	53,99

Laboratorium der k. k. böhm. techn. Hochschule in Prag.

Mittheilungen aus dem chemischen Universitätslaboratorium zu Jena.

XVII. Untersuchungen über Schwefelverbindungen.

(Eingelaufen den 14. Februar 1884.)

I. Ueber die Polysulfide des Natriums;

von Dr. *Heinrich Böttger*.

Berzelius erhielt die Schwefelverbindungen des Kaliums und Natriums durch Erhitzen der kohlensauren Salze dieser Metalle mit Schwefel bis zu bestimmten Temperaturen. Schöne*) stellte die Polysulfide des Kaliums auf nassem Weg dar.

1) *Natriummonosulfid.*

In einer tubulirten, mit einem Rückflufskühler verbundenen Retorte, durch welche ein Strom trockenen Wasserstoffs geleitet wird, wurden 50 g gröblich zerkleinertes Natriumhydroxyd in etwa der vierfachen Menge Alkohol gelöst. Die filtrirte, schwach gelblich gefärbte Lösung wurde in zwei Theile getheilt und die eine Hälfte mit gewaschenem Schwefelwasserstoffgas gesättigt. Hierbei scheidet sich anfangs eine weifse krystallinische Masse aus, welche an Menge so zunimmt, dafs bald die ganze Lösung erstarrt; dieselbe verschwindet aber wieder beim weiteren Einleiten von Schwefelwasserstoff, so dafs, wenn die Flüssigkeit mit dem Gas gesättigt ist, eine homogene Lösung entstanden ist. Zu derselben wurde die zweite Hälfte der alkoholischen Natronlösung in einem verschliefsbaren Cylinder gefügt. Das Natriummonosulfid scheidet

*) Pogg. Ann. **131**, 407.

sich dann als ein weifser kleinkrystallinischer Körper aus, welcher sich beim Erhitzen im Wasserbad auf 90° löst, dann aber beim langsamen Erkalten in Form langer prismatischer Krystalle wieder erscheint. Durch wiederholtes Auflösen und Krystallisirenlassen werden die Krystalle von den beigemengten Verunreinigungen, welche sich auf dem Boden des Cylinders absetzen, befreit, sodann rasch durch Pressen zwischen Fliefspapier und endlich durch kurzes Stehen über Schwefelsäure getrocknet. Beim längeren Stehen über Schwefelsäure verwittern dieselben, indem sie allmählich bis zu 20 pC. an Gewicht verlieren.

Dafs der Verlust in der That von Krystallwasser und nicht, wie dies ja auch möglich war, von Alkohol herrührte, wurde durch Erhitzen eines Theils der Krystalle im Oelbad auf 120° constatirt. Bei dieser Temperatur schmelzen sie und es destillirt eine farb-, geruch- und geschmacklose, nicht brennbare Flüssigkeit über, welche bei 100° siedet, also reines Wasser ist.

Die Menge des Krystallwassers läfst sich durch Erhitzen der Krystalle im Porcellantiegel nicht bestimmen, weil sowohl beim Erwärmen im Luftbad, als auch beim nachherigen Erkalten im Exsiccator eine Oxydation des Schwefelnatriums erfolgt.

1,5066 g der Krystalle zeigten nach dem Erwärmen auf 180°, unmittelbar nachdem der Tiegel wieder erkaltet war, einen Gewichtsverlust von 0,7042 g = 46,5 pC. Nachdem aber der Tiegel einige Stunden im Exsiccator gestanden hatte, betrug der Verlust nur noch 0,6273 g = 41,6 pC. Die Substanz hatte mithin während dieser Zeit circa 5 pC. Sauerstoff aufgenommen.

Die Bestimmung des Wassergehalts wurde deshalb in der Weise ausgeführt, dafs man die Krystalle in einem Kugelrohr mittelst des Luftbads erhitzte, während gleichzeitig trockenes

Wasserstoffgas *) das Rohr durchströmte. Die Krystalle verlieren das Wasser vollständig beim Erwärmen auf 180°.

1,7119 g	verloren	so	0,8908 =	52,0 pC.
3,3749 g	„	„	1,7912 =	53,0 „
0,9645 g	„	„	0,5153 =	53,4 „

Dieser Verlust entspricht 5 Mgt. Krystallwasser. Beim Erwärmen auf 100° verloren 0,4860 g der Krystalle blofs 0,1579 g = 32,5 pC. Wasser. Dieser Verlust entspricht 3 Mgt. Krystallwasser.

Die entwässerte Substanz nimmt Wasser in sehr reichlicher Menge wieder auf und bildet damit allmählich einen dicken Brei.

0,4100 g der entwässerten Krystalle zeigten folgende Gewichtszunahmen :

nach 4	Stunden	0,0622 g =	15,1 pC.
„ 22	„	0,3013 g =	73,4 „
„ 48	„	0,6262 g =	152,7 „

Die Bestimmung der in den Krystallen enthaltenen Schwefelmenge wurde in der Weise ausgeführt, dafs die wässerige

---

*) Gelegentlich der Bestimmung des Wassergehalts der Krystalle wurde das Verhalten derselben gegen Kohlensäure sowohl bei Ausschlufs als bei Gegenwart von Wasser einer Untersuchung unterworfen. Es zeigte sich, dafs die Kohlensäure das wasserhaltige Schwefelnatrium schon in der Kälte vollständig unter Bildung von Natriumcarbonat und Entwicklung von Schwefelwasserstoff zersetzt, während sie aus dem vorher entwässerten Natriumsulfid nur zum Theil und erst bei höherer Temperatur den Schwefel zu vertreiben im Stande ist, wie folgende Versuchsreihe beweist.

0,3842 g entwässertes Natriummonosulfid zeigten beim Ueberleiten von CO_2 :

in der Kälte	eine	Zunahme	von	0,0025 g =	0,6 pC.
bei 100°	„	„	„	0,0055 g =	1,4 „
„ 150°	„	„	„	0,0100 g =	2,6 „
„ 180°	„	„	„	0,0169 g =	4,4 „
„ 200°	„	„	„	0,0415 g =	10,8 „
„ 210°	„	„	„	0,0600 g =	15,6 „
„ 230°	„	„	„	0,0790 g =	20,5 „

Lösung der Krystalle mittelst neutraler Cuprisulfatlösung zersetzt, das gefällte Schwefelkupfer durch rauchende Salpetersäure oxydirt und die hierdurch entstehende Schwefelsäure als Baryumsulfat bestimmt wurde. Zur Bestimmung des Natriums befreit man die vom Schwefelkupfer abfiltrirte Flüssigkeit durch Schwefelwasserstoff vom überschüssigen Kupfer, verdampft zur Trockne und bestimmt das Natrium als Sulfat.

Die gefundenen Schwefel- und Natriummengen stehen genau im Mischungsgewichtsverhältnifs 1 : 2.

2,2970 g der wasserhaltigen Substanz gaben 3,0868 $BaSO_4$ und 1,8726 Na_2SO_4.

	Berechnet für Na_2S, $5 H_2O$	Gefunden
Na	27,4	26,5
S	19,0	18,5
H_2O	53,6	—
	100,0.	

2) *Natriumdisulfid.*

Um dasselbe darzustellen verwandelt man eine alkoholische Natronlösung, deren Natriumgehalt man vorher bestimmt hat, auf die oben angegebene Weise in Natriummonosulfid und löst in demselben die zur Bildung des Disulfids erforderliche Schwefelmenge auf. 211 g einer alkoholischen Natronlösung, deren Natriumgehalt 9,8 pC. betrug, wurden in Einfach-Schwefelnatrium verwandelt und sodann 14,3 g (gewaschene) Schwefelblumen zugefügt. Beim Erwärmen im Wasserbad löst sich der Schwefel bald auf und aus der in der Wärme dunkelbraunen, beim Erkalten heller werdenden Lösung scheiden sich beim Erkalten schwefelgelbe, in strahligen Drusen gruppirte Krystalle aus. Dieselben wurden zuerst durch Pressen zwischen Fliefspapier und dann durch Stehen über Schwefelsäure getrocknet. Sie verwittern über Schwefelsäure nicht.

Die Bestimmung des Schwefel- wie des Natriumgehalts, welche auf die bereits angegebene Weise ausgeführt wurde, ergab die Zusammensetzung Na_2S_2, $5 H_2O$:

0,9532 g der Substanz gaben 2,2314 $BaSO_4$ und 0,6920 Na_2SO_4.

	Berechnet für Na_2S_2, $5 H_2O$	Gefunden
Na	23,0	23,3
S	32,0	32,2
H_2O	45,0	—
	100,0.	

Das Natriumdisulfid verliert bereits bei 45° einen Theil seines Krystallwassers; beim Erhitzen auf 100° schmilzt es zu einer rothbraunen Masse und verliert im Ganzen dabei 3 Mgt. seines Krystallwassers.

0,5018 g der Krystalle verloren bei 100° 0,1537 g = 30,6 pC. H_2O.

3) *Natriumtrisulfid.*

149 g einer 7,6 pC. Natrium enthaltenden alkoholischen Lösung von Aetznatron wurden in Natriummonosulfid verwandelt und die zur Bildung des Trisulfids erforderliche Menge Schwefel (14,3 g) zugefügt. Der Schwefel löst sich leicht auf, wenn man den gut verschlossenen Cylinder, in welchem die Darstellung erfolgte, im Wasserbad auf 90° erwärmt. Beim Erkalten scheiden sich aus der Lösung bei Winterkälte (— 10°) dunkel goldgelbe, concentrisch gruppirte Krystalle aus, deren Analyse die Zusammensetzung Na_2S_3, $3 H_2O$ ergab:

0,5037 g der Substanz verloren beim Erhitzen im Wasserstoffstrom auf 190° 0,1461 Wasser, und lieferten alsdann 1,9167 $BaSO_4$ und 0,3845 Na_2SO_4.

	Berechnet für Na_2S_3, $3 H_2O$	Gefunden
Na	23,4	23,5
S	48,9	49,8
H_2O	27,7	26,6
	100,0	99,9.

Beim Erwärmen auf 100° verloren 0,5037 g der Krystalle unter Schmelzen zu einer leberbraunen Masse 0,0941 g = 17,7 pC. Wasser, welcher Verlust 2 Mgtn. entspricht.

Die Krystalle halten sich einige Zeit an der Luft unverändert. Später verwittern sie auch beim Aufbewahren im verschlossenen Glas und verändern dabei ihre Farbe.

4) *Natriumtetrasulfid.*

207 g einer alkoholischen Natronlösung, welche 7,9 pC. Natrium enthielt, wurden in Natriummonosulfid verwandelt, und in demselben sodann unter Erwärmen im Wasserbad die berechnete Menge Schwefel (33,9 g) gelöst. Aus der in der Kälte hellrothen Lösung schieden sich auch bei einer Temperatur von — 23° keine Krystalle aus, und erst, nachdem die Lösung durch Abdestilliren der Hälfte des angewandten Alkohols concentrirt worden war, wurden bei — 15° orangerothe, gleichfalls concentrisch gruppirte Krystalle erhalten; ihre Zusammensetzung entspricht der Formel $Na_2S_4, 8H_2O$:

0,9042 g der über Schwefelsäure getrockneten Krystalle verloren beim Erhitzen im Wasserstoffstrom bei 120° 0,3977 Wasser und lieferten 2,6132 $BaSO_4$ und 0,3979 Na_2SO_4.

	Berechnet für $Na_2S_4, 8H_2O$	Gefunden
Na	14,4	14,2
S	40,2	39,7
H_2O	45,4	46,0
	100,0	99,9.

Die Krystalle des Natriumtetrasulfids verwittern sehr leicht über Schwefelsäure und verlieren schon bei 40° einen Theil des in ihnen enthaltenen Krystallwassers. Im Wasserstoffstrom bei 100° verlieren sie keinen Schwefel; bei höherer Temperatur entweicht aber ein Theil ihres Schwefelgehalts als Schwefelwasserstoff.

5) *Natriumpentasulfid.*

In Natriummonosulfid, bereitet aus 183 g einer 8,2 pC. Natrium enthaltenden alkoholischen Natronlösung, wurden die zur Bildung des Pentasulfids erforderlichen 42,0 g Schwefel gelöst. Aus der Lösung schieden sich nach einigen Tagen bei Winterkälte Krystalle von Natriumtetrasulfid ab, und erst nachdem aus der Mutterlauge derselben die Hälfte des Alkohols durch Abdestilliren entfernt war, wurden bei einer durchschnittlichen Temperatur von — 5⁰ dunkel orangegelbe Krystalle des Pentasulfids erhalten, für welches die Analyse die Zusammensetzung ergab Na_2S_5, 8 H_2O :

0,5392 g der über Schwefelsäure getrockneten Krystalle verloren bei 100⁰ 0,2239 Wasser, und lieferten 1,7780 $BaSO_4$ und 0,2129 Na_2SO_4.

	Berechnet für Na_2S_5, 8 H_2O	Gefunden
Na	13,1	12,8
S	45,7	45,3
H_2O	41,2	41,6
	100,0	99,7.

Das Natriumpentasulfid verliert bereits bei 100⁰ im Wasserstoffstrom einen Theil seines Schwefels; bei höherer Temperatur tritt vollständige Zersetzung ein, unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff.

Das Natriumpentasulfid vermag, wie schon Berzelius*) bemerkt, überschüssigen Schwefel aufzulösen, welcher sich beim Erkalten in kleinen Krystallen wieder ausscheidet.

Der Krystallwassergehalt des Natriummono- und des Natriumtetrasulfids stimmt mit demjenigen der entsprechenden Kaliumverbindungen überein, welche Schöne dargestellt hat. Durch Kochen der wässerigen Lösung des Natriummonosulfids mit überschüssigem Schwefel erhielt Schöne nach dem Ein-

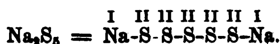
*) Pogg. Ann. 131, 404.

dampfen bis zur Syrupconsistenz auf nachherigen Zusatz von absolutem Alkohol das Natriumtetrasulfid in Gestalt hellgelber Warzen, welche 6 Mischungsgewichte Krystallwasser enthielten. Der Unterschied im Krystallwassergehalt scheint durch die Verschiedenheit der Temperatur, bei welcher die Krystalle in beiden Fällen erhalten wurden, bedingt zu sein.

II. Zur Constitution der Alkalipolysulfide;

von *Demselben.*

Die Anhänger der Monovalenztheorie erklären die Constitution der Alkalipolysulfide durch eine kettenförmige Aneinanderreihung mehrerer Atome zweiwerthigen Schwefels, welche sich unter einander mit je einer Affinität binden, während die zuletzt übrig bleibenden zwei Affinitäten durch 2 Atome des einwerthigen Alkalimetalls beschäftigt werden. Nach dieser Ansicht ist z. B. die Constitution des Natriumpentasulfids :



$$Na_2S_5 = \overset{I}{Na}\text{-}\overset{II}{S}\text{-}\overset{II}{S}\text{-}\overset{II}{S}\text{-}\overset{II}{S}\text{-}\overset{II}{S}\text{-}\overset{I}{Na}.$$

Gegen diese Auffassung lassen sich alle Einwürfe geltend machen, welche gegen die constante Valenz der Elemente überhaupt erhoben worden sind *).

Unter den Vertretern der wechselnden Valenz der Elemente sind die Ansichten über die Constitution der in Frage stehenden Verbindungen getheilt. Die Einen lassen die Valenz des Schwefels in denselben ungeändert und nur diejenige des Alkalimetalls variiren; nach den Andern ist in den Polysulfiden die Werthigkeit des Metalles constant, dagegen die-

---

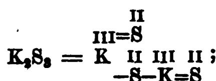
*) Vergl. hierzu Geuther in „*Mittheilungen aus dem chem. Laboratorium der Universität Jena.*“ Jena 1876. (Jenaische Zeitschrift f. Naturw., Bd. X. Suppl.-Heft 2, S. 134.)

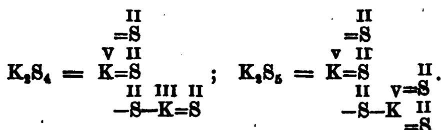
jenige des Schwefels veränderlich. Zu den Anhängern der ersten Ansicht gehört Geuther*). Nach demselben ist die Constitution der den Natriumpolysulfiden ganz analogen Kaliumpolysulfide in folgender Form zum Ausdruck gebracht:

$K_2S = \overset{I\ II}{K_2S}$; $KS = \overset{II\ II}{KS}$; $K_2S_2 = \overset{III\ II}{K_2S_2}$; $K_2S_4 = \overset{IV\ II}{K_2S_4}$; $K_2S_5 = \overset{V\ II}{K_2S_5}$;

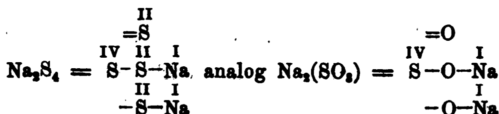
indessen ist, wie Geuther auch später gelehrt hat, die Annahme eines *di-* und *tetra*-valenten Kaliums unnöthig. Man kann vielmehr auch die folgenden Formeln schreiben:



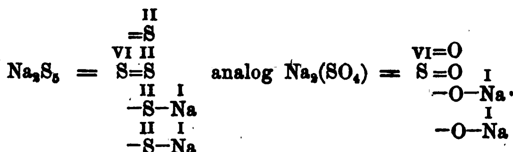




Zu den Anhängern der letzteren Ansicht gehört Drechsel**). Nach demselben ist das Tetra- und das Penta-Sulfid *analog* dem *Sulfit* und dem *Sulfat* des Natriums constituirt. Er schreibt:



und



*) Lehrb. d. Chemie Jena 1870, S. 222.

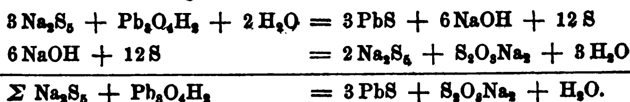
**) Journ. f. pr. Chem. [2] 4, 20.

Um über die Zulässigkeit dieser Ansicht ein Urtheil zu gewinnen, wurde die Einwirkung von Bleihydroxyd auf das Natriumtetra- und Pentasulfid untersucht. Bei der grofsen Verwandtschaft des Bleis zum Schwefel liefs sich nach der Ansicht von Drechsel eine Auswechslung des gesammten *zwei*werthigen Schwefels gegen Sauerstoff erwarten, so dafs z. B. bei Anwendung von Natriumpentasulfid die Reaction unter Bildung von Natriumsulfat nach der Gleichung :

$$3\,Na_2S_5 + 4\,Pb_3O_4H_2 = 3\,Na_2SO_4 + 12\,PbS + 4\,H_2O$$

verlaufen würde.

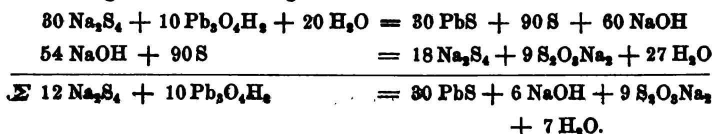
In einer tubulirten Retorte, welche mit einem Rückflufskühler verbunden war und durch welche ein Strom trockenen Wasserstoffgases geleitet wurde, wurden die nach obiger Gleichung sich berechnenden Mengen Natriumpentasulfid und Bleihydroxyd (1 g $Na_2S_5 + 8\,H_2O$ und 3 g $Pb_3O_4H_2$) bei Gegenwart von Wasser zusammengebracht und längere Zeit bis zum Kochen erhitzt. Der entstandene schwarze Rückstand wurde durch Filtration von der schwach gelb gefärbten Flüssigkeit getrennt. Das neutral reagirende Filtrat enthielt *keine Schwefelsäure, sondern nur unterschweflige Säure;* der schwarze Rückstand bestand *nur* aus *Bleisulfid.* Das Natriumpentasulfid verhielt sich daher, Bleihydroxyd gegenüber, wie Natriummonosulfid + Schwefel. Letzterer, welcher zu Beginn der Reaction abgeschieden wird, wirkt auf das gleichzeitig mitentstehende Natriumhydroxyd ein, unter Bildung von Natriumdithionit, wie diefs bekannt ist und es die folgenden Gleichungen zum Ausdruck bringen :



$$3\,Na_2S_5 + Pb_3O_4H_2 + 2\,H_2O = 3\,PbS + 6\,NaOH + 12\,S$$
$$6\,NaOH + 12\,S = 2\,Na_2S_5 + S_2O_3Na_2 + 3\,H_2O$$
$$\Sigma\; Na_2S_5 + Pb_3O_4H_2 = 3\,PbS + S_2O_3Na_2 + H_2O.$$

Wie das Natriumpentasulfid verhält sich auch das Natriumtetrasulfid, nur dafs die hierbei entstehende Flüssigkeit, wegen des gleichzeitig mitentstehenden Natriumhydroxyds, nicht neu-

tral, sondern *alkalisch* reagirt. Die Einwirkung verläuft also nach folgender Gleichung:



$$30\,Na_2S_4 + 10\,Pb_3O_4H_2 + 20\,H_2O = 30\,PbS + 90\,S + 60\,NaOH$$
$$54\,NaOH + 90\,S = 18\,Na_2S_4 + 9\,S_2O_3Na_2 + 27\,H_2O$$
$$\Sigma\ 12\,Na_2S_4 + 10\,Pb_3O_4H_2 = 30\,PbS + 6\,NaOH + 9\,S_2O_3Na_2 + 7\,H_2O.$$

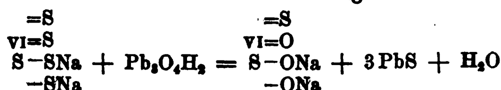
Nach den Ergebnissen dieser Einwirkungen mufs es daher *als unstatthaft* erscheinen, das Natriumtetra- und Natriumpentasulfid als den *Sauerstoffsalzen des Schwefels analog* constituirt aufzufassen *).

---

*) Dafs bei der Einwirkung des Bleihydroxyds auf die Polysulfide des Natriums zunächst unter Abscheidung von Schwefel und Bildung von Bleisulfid *Natriumhydroxyd* entsteht, wie es in den Gleichungen angenommen ist, geht aus dem Folgenden zur Genüge hervor:

1) Es ist bekannt, dafs die Monosulfide und Hydrosulfide der Alkali- und Erdalkali-Metalle beim Kochen ihrer wässerigen Lösungen mit den Oxyden oder Hydroxyden solcher Metalle, deren Sulfide durch Kalilauge, Natronlauge, Barytwasser u. s. w. unverändert bleiben, also z. B. beim Kochen mit Kupferoxyd oder Bleioxyd, zu Hydroxyden umgesetzt werden. Diese letzteren Oxyde sind also im Stande, die Auswechslung des am festesten gebundenen Schwefels, nämlich des Monosulfidschwefels, gegen Sauerstoff zu bewirken. Von dieser Reaction wird bekanntlich zur Darstellung von Barythydrat aus Baryumsulfid Gebrauch gemacht.

2) Bei der Einwirkung des Bleihydroxyds auf das *Penta*sulfid sowohl als auf das *Tetra*sulfid des Natriums entsteht *dieselbe* Schwefeloxydationsstufe, nämlich *unterschweflige* Säure. Diefs setzt in beiden Fällen den *gleichen* Verlauf der Reaction voraus, wie er auch in den obigen Gleichungen angenommen worden ist. Will man indefs diefs nicht zugeben, meint man vielmehr der Hergang verlaufe so, dafs nur eine *theilweise* Auswechslung des Polysulfid-Schwefels gegen Sauerstoff stattgefunden habe, d. h. beim *Penta*sulfid nach der Gleichung:



$$\begin{matrix} =S \\ {}^{VI}=S \\ S-SNa \\ -SNa \end{matrix} + Pb_3O_4H_2 = \begin{matrix} =S \\ {}^{VI}=O \\ S-ONa \\ -ONa \end{matrix} + 3\,PbS + H_2O$$

vor sich gegangen sei, so müfste bei Anwendung von *Tetra*sulfid nicht Natriumdithionit, sondern entweder *thioschwefligsaures* oder

III. Einwirkung von Schwefel auf Natriummercaptid;

von *Demselben.*

Der folgende Versuch hatte den Zweck, zu erforschen, ob eine directe Anlagerung des divalenten Schwefels an das Natriummercaptid möglich sei, in welchem Falle alsdann durch den Nachweis einer Verbindung



ein positiver Beweis für die drei-, resp. fünfwerthige Natur des Natriums erbracht wäre.

Einige Vorversuche sollten zu einer bequemeren Darstellungsweise des Natriummercaptids, als die gewöhnliche aus metallischen Natrium und Mercaptan ist, führen. Es sind die folgenden :

a) *Schwefeläthyl und Natriummonosulfid.* — Beide Substanzen wurden in dem nach der Gleichung :

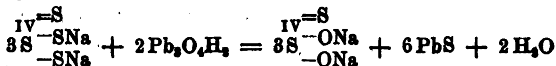


$$(C_2H_5)_2S + Na_2S = 2\,C_2H_5SNa$$

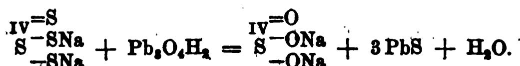
geforderten Gewichtsverhältnifs zusammengebracht*) und im

---

schwefligsaures Salz gebildet worden sein nach folgenden Gleichungen :



oder



Da nun aber thatsächlich diefs *nicht* der Fall ist, so ist auch die Voraussetzung, es habe eine theilweise Auswechslung des Schwefels stattgefunden, *nicht* richtig.

Geuther.

*) Hier, wie bei den folgenden drei Versuchen wurde der von der Erzeugung des Schwefelnatriums herrührende Alkohol vor der Einwirkung nicht aus dem Rohre entfernt.

verschlossenen Rohr zuerst 4 Stunden lang auf 100°, sodann 8 Stunden lang auf 180° und zuletzt noch längere Zeit auf 210° erhitzt. Es ergab sich beim Oeffnen des Rohres, dafs beide Substanzen *nicht* auf einander eingewirkt hatten.

b) *Mercaptan und Natriumhydrosulfid.* — Beide Substanzen wurden in dem aus der Gleichung :

$$C_2H_5SH + NaSH + 1^1/_2\ H_2O = C_2H_5SNa + SH_2 + 1^1/_2\ H_2O$$

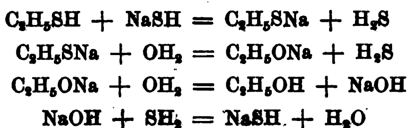
folgenden Gewichtsverhältnifs zusammengebracht und im verschlossenen Rohr nach einander auf 100°, 180° und 210° erhitzt. Beim Oeffnen des Rohres zeigte sich ein starker Druck, das entweichende Gas war Schwefelwasserstoff. Der Inhalt der Röhre bestand zum geringen Theil aus unzersetztem Mercaptan, während der feste Rückstand die Zusammensetzung des Natriumhydrosulfids $Na_2S_2H_2 + 3\ H_2O$ hatte.

0,4325 g Substanz gaben 1,1815 $BaSO_4$ und 0,3676 Na_2SO_4.

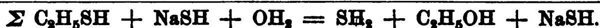
0,3814 g „ verloren beim Erhitzen 0,1258 Wasser.

	Berechnet für $Na_2S_2H_2, 3\ H_2O$	Gefunden
Na	27,7	27,5
S	38,5	37,5
H_2O	32,0	33,0.

Die folgenden Gleichungen veranschaulichen die bei der Einwirkung von Mercaptan auf Natriumhydrosulfid stattfindenden Vorgänge :



$$C_2H_5SH + NaSH = C_2H_5SNa + H_2S$$
$$C_2H_5SNa + OH_2 = C_2H_5ONa + H_2S$$
$$C_2H_5ONa + OH_2 = C_2H_5OH + NaOH$$
$$NaOH + SH_2 = NaSH + H_2O$$



$$\Sigma\ C_2H_5SH + NaSH + OH_2 = SH_2 + C_2H_5OH + NaSH.$$

Die Endproducte der Einwirkung sind somit Schwefelwasserstoff, Natriumhydrosulfid und Alkohol, deren Vorhandensein durch den Versuch auch in der That constatirt wird.

c) *Schwefeläthyl und Natriumhydrosulfid,* sowie

d) *Mercaptan und Natriummonosulfid* sind ohne Einwirkung auf einander.

Das Natriummercaptid wurde nun, da diese Versuche negative Resultate ergeben hatten, durch Einwirkung von metallischem Natrium auf Mercaptan dargestellt. Diese Darstellung wurde in einem mit Rückflufskühler in Verbindung gesetzten Glasrohr ausgeführt, wobei das Natrium nur in kleinen Stückchen hinzugefügt werden darf, weil bei Anwendung gröfserer sich dieselben mit gebildetem Natriummercaptid überziehen und durch Verhinderung der Berührung des metallischen Natriums mit der Flüssigkeit auch die weitere Einwirkung unmöglich machen. Auf diese Weise wurden bei Anwendung von 7 g Mercaptan 1,1 g Natrium in Mercaptid verwandelt und hierzu nach Zusatz von 10 g absolutem Alkohol die sich auf 1 Mgt. Natriummercaptid berechnende Schwefelmenge (1,5 g) gefügt. Beim Erwärmen auf 100° trat theilweise Lösung der festen Bestandtheile ein. Der flüssige Röhreninhalt, von dem festen durch Destillation aus dem Wasserbad im Wasserstrom getrennt, enthielt neben Alkohol nur Aethyldisulfid. Der feste Rückstand endlich bestand aus Natriumpolysulfiden und einer geringen Menge von höheren Schwefelverbindungen des Aethyls.

Natriummercaptid und Schwefel vermögen sich daher nicht direct mit einander zu vereinigen, vielmehr zersetzen sie sich gegenseitig, und zwar nach der Gleichung:

$$2\,C_2H_5SNa + 2\,S = (C_2H_5)_2S_2 + Na_2S_2.$$



IV. Zur Kenntnifs des Schwefeläthyls;

von *Demselben*.

1) *Einwirkung von Schwefel auf Einfach-Schwefeläthyl.*

Nach Müller*) vereinigen sich Schwefel und Schwefeläthyl selbst beim viertägigen Erhitzen auf 150° nicht. Die

*) Journ. f. prakt. Chemie 4, 39.

Wiederholung des Versuchs ergab indessen, dafs eine, wenn auch nur theilweise Vereinigung beider Substanzen doch stattfindet.

Es wurden, um dies nachzuweisen, im verschlossenen Rohr 20 g Einfach-Schwefeläthyl mit 4,0 g Schwefel (1 Mgt. entsprechend) eingeschlossen und das Rohr mehrere Stunden lang auf 150° erhitzt, bei welcher Temperatur der Schwefel sich zwar löste, beim Erkalten sich aber wieder krystallinisch ausschied. Nach 24 stündigem Erhitzen auf 180° schied sich der Schwefel beim Erkalten nicht mehr aus, sondern blieb mit weingelber Farbe in der Flüssigkeit gelöst. Beim nunmehrigen Destilliren des Röhreninhalts ging mit den Wasserdämpfen anfangs ein farbloses, später ein hellgelbes, zuletzt braungelbes Oel über, während im Kolben ein braunschwarzer Rückstand blieb. Es wurde nun so lange das Destilliren fortgesetzt, als mit den Wasserdämpfen noch Spuren jenes braungelben Oels überdestillirten. Dasselbe setzt sich zum grofsen Theil in kleinen Tröpfchen auf den Boden des das Destillat enthaltenden Gefäfses ab; nur ein kleiner Theil bleibt im Wasser suspendirt und bildet eine gelbgrüne Emulsion. Da sich das Oel in Aether leicht löst, so kann man diese Eigenschaft zum Sammeln desselben benutzen. Es wurde der Schwefelgehalt desselben bestimmt. (Analyse I.)

Aus dem zuerst übergegangenen farblosen bis schwach gelb gefärbten Destillat schied sich beim weiteren Zusatz von Wasser eine ölige Flüssigkeit ab, welche zum gröfsten Theil aus bei 91 bis 94° siedendem Einfach-Schwefeläthyl und nur zum geringeren Theil aus bei 150 bis 160° siedendem Zweifach-Schwefeläthyl bestand, welches indefs immer schwach gelb gefärbt war, wahrscheinlich von beigemengtem Dreifach-Schwefeläthyl. Endlich blieb bei der ersten Destillation ein

schwarzer Rückstand im Destillirkölbchen, dessen Schwefelgehalt in Analyse II. bestimmt wurde *).

I. 0,1630 g des braungelben, in Aether löslichen Oels gaben 0,8192 SO_4Ba, woraus sich 0,1124 g oder 69,0 pC. S berechnen. Das Aethyltetrasulfid enthält 68,8 pC. S.

II. 0,5449 g des beim Fractioniren erhaltenen braunschwarzen Rückstands gaben nach dem Trocknen über Schwefelsäure 0,5449 SO_4Ba, woraus sich 0,4666 g oder 90,7 pC. S berechnen.

Da das Aethylpentasulfid nur 73,4 pC. S enthält, so ist die vorliegende Substanz wahrscheinlich ein Gemenge von Schwefel mit einem höheren Schwefeläthyl.

Seinem physikalischen Verhalten nach stimmte der in II. untersuchte braunschwarze Rückstand mit demjenigen überein, welcher beim ersten Destilliren mit Wasserdämpfen im Destillationsgefäfs zurückgeblieben war. Der Schwefelgehalt desselben wurde zu 87,1 pC. bestimmt (0,2891 g gaben 1,8329 SO_4Ba). Es gelang indessen nicht, die höhere Schwefelverbindung des Aethyls von dem beigemengten Schwefel zu trennen. In Aether war der Rückstand fast ganz unlöslich, in Alkohol ebenso; Benzol löste einen Theil desselben auf, allein nach dem Abdestilliren des Benzols und Trocknen über Schwefelsäure enthielt der Rückstand Schwefel:

0,2287 g der Substanz gaben 1,4482 SO_4Ba, woraus sich 0,1989 oder 86,9 pC. S berechnet.

---

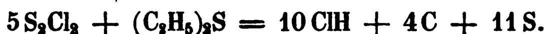
*) Zur Bestimmung des Schwefelgehalts oxydirt man die Substanz mittelst concentrirter Salpetersäure, welcher man einige Tropfen Salzsäure zufügt. Man verjagt die überschüssige Säure, nimmt den Rückstand mit Wasser und Salpetersäure wieder auf, neutralisirt mit Soda, fügt die gleiche Menge Natriumcarbonat, welche zur Neutralisation verwandt war, hinzu, verdampft zur Trockne und erhitzt den Trockenrückstand über freiem Feuer, bis er ganz weifs geworden ist. Dann löst man in Wasser, fügt Salzsäure bis zur sauren Reaction hinzu, vertreibt die Kohlensäure durch Erwärmen und fällt nunmehr die Schwefelsäure durch Baryumchlorid. Das Baryumsulfat wird stark geglüht, mit salzsäurehaltigem Wasser digerirt, filtrirt und dann erst gewogen.

Schwefel wirkt demnach auf Schwefeläthyl nur zum Theil ein, wobei sich Zweifach-, Dreifach-, Vierfach- und wahrscheinlich auch Fünffach-Schwefeläthyl bildet.

2) *Einwirkung von Schwefelchlorür auf Schwefeläthyl.*

In einer mit Rückflufskühler verbundenen Retorte liefs ich zu 25 g Einfach-Schwefeläthyl 37 g (1 Mgt.) bei 138° siedenden Schwefelchlorürs (S_2Cl_2) langsam zutropfen. Die Einwirkung ist, anfangs wenigstens, sehr heftig und von bedeutender Wärmeentwickelung begleitet. Unter Gasentwickelung scheidet sich gelber Schwefel ab, welcher die Wände der Retorte bedeckt; das entweichende Gas, von Wasser begierig absorbirt, charakterisirt sich durch sein Verhalten zu Argentinitratlösung als Salzsäure. Die Flüssigkeit in der Retorte bleibt, bis etwa die Hälfte des anzuwendenden Schwefelchlorürs zugetropft ist, durchsichtig; dann wird sie plötzlich mifsfarbig und nach kurzer Zeit braunschwarz und undurchsichtig. Wird nunmehr zur Vertreibung der Salzsäure auf dem Wasserbad erwärmt, so schwärzt sich der Retorteninhalt mehr und mehr, während gleichzeitig seine Consistenz zäher wird. Alsdann läfst sich ein ganz dickflüssiger, fast fester Theil von einem leichter flüssigen, aber ebenfalls schwarz gefärbten unterscheiden und durch Abgiefsen von demselben trennen. Ersterer besteht fast nur aus Schwefel, dem eine geringe Menge organischer Substanz beigemischt ist. Der gröfste Theil des letzteren dagegen ist unverändertes Einfach-Schwefeläthyl, welchem indessen auch Zweifach-, sowie Dreifach-Schwefeläthyl beigemengt ist. Der beim Ueberdestilliren des leichter flüssigen Theils in der Retorte bleibende Rückstand war von tiefschwarzer Farbe und starkem Glasglanz; er bestand, wie seine theilweise Löslichkeit in Schwefelkohlenstoff und sein Verhalten beim Erhitzen auf dem Platinblech bewies, ebenfalls nur aus einem Gemisch von Schwefel und Kohle.

Das Schwefelchlorür wirkt demnach auf eine höchst eigenthümliche Weise auf Schwefeläthyl ein, nämlich so, dafs das Chlor desselben in die Aethylgruppe des Schwefeläthyls anfangs vielleicht substituirend eintritt, späterhin dieselbe aber unter Salzsäurebildung und Abscheidung von Kohle gänzlich zersetzt. Der gleichzeitig abgeschiedene Schwefel verbindet sich zum Theil mit unzersetztem Schwefeläthyl und bildet Aethylpolysulfide. Die Einwirkung wird demzufolge etwa in folgender Gleichung einen Ausdruck finden :

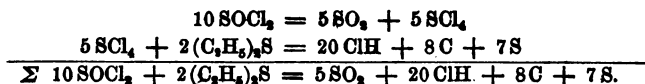


$$5 S_2Cl_2 + (C_2H_5)_2S = 10 ClH + 4 C + 11 S.$$

3) *Einwirkung von Thionylchlorür auf Schwefeläthyl.*

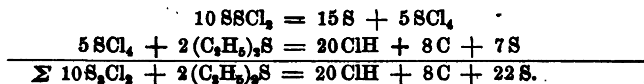
Zu 9 g Einfach-Schwefeläthyl wurde die auf 1 Mgt. desselben sich berechnende Menge Thionylchlorür (12 g) in der bei 2 angegebenen Weise zugetropft. Es erfolgt anfangs keine Einwirkung; ist dieselbe aber durch gelindes Erwärmen einmal eingeleitet, so setzt sie sich unter Gasentwickelung von selbst fort. Die dabei entweichenden Gase sind, wie ihr Verhalten zu Silber- und Quecksilberlösung zeigt, Chlorwasserstoff und schweflige Säure. Die Flüssigkeit in der Retorte, welche bei Beginn der Einwirkung eine Zeit lang farblos bleibt, bräunt sich später und es scheidet sich danach aus derselben ein schwarzer Körper aus, welcher dasselbe Verhalten zeigt wie der bei 2 erhaltene, mithin ebenfalls als ein Gemisch von Schwefel mit Kohle zu betrachten ist. Das noch flüssig bleibende in der Retorte ist zum gröfsten Theil Einfach-Schwefeläthyl, welchem indessen auch hier wiederum etwas Zweifach- und Dreifach-Schwefeläthyl beigemengt ist.

Abgesehen von dem Auftreten der schwefligen Säure ist diese Einwirkung ganz analog der vorigen. Sie läfst sich durch folgende Gleichung ausdrücken :



$$10\,SOCl_2 = 5\,SO_2 + 5\,SCl_4$$
$$5\,SCl_4 + 2\,(C_2H_5)_2S = 20\,ClH + 8\,C + 7\,S$$
$$\Sigma\ 10\,SOCl_2 + 2\,(C_2H_5)_2S = 5\,SO_2 + 20\,ClH + 8\,C + 7\,S.$$

Dieser Gleichung würde die folgende ganz analog sein :

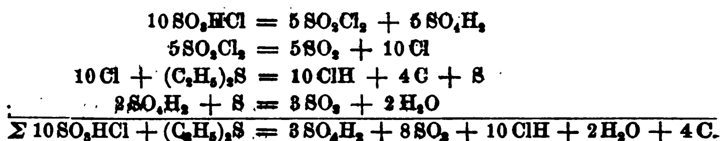


$$10\,SSCl_2 = 15\,S + 5\,SCl_4$$
$$5\,SCl_4 + 2\,(C_2H_5)_2S = 20\,ClH + 8\,C + 7\,S$$
$$\Sigma\ 10\,S_2Cl_2 + 2\,(C_2H_5)_2S = 20\,ClH + 8\,C + 22\,S.$$

4) *Einwirkung von Sulfurylhydroxylchlorid auf Schwefeläthyl.*

Einfach-Schwefeläthyl (12 g) wurden mit der 1 Mgt. entsprechenden Menge Sulfurylhydroxylchlorid (15 g) in der bekannten Weise zusammengebracht. Anfangs erfolgt keine Einwirkung; später färbt sich die Flüssigkeit unter schwachem Erwärmen gelb, während gleichzeitig Entwickelung von schwefliger Säure und Salzsäure beginnt. Beim Erwärmen färbt sich der Inhalt der Retorte, wie bei den vorigen Versuchen, bald dunkler; indessen scheidet sich kein fester Körper aus. Nachdem durch Erhitzen auf dem Wasserbad Chlorwasserstoff und schweflige Säure verjagt waren, wurde der Retorteninhalt zu kaltem Wasser gegossen, wobei Wärmeentwickelung zu bemerken war. Zugleich schied sich ein farbloses Oel ab, welches nach dem Trocknen mit Chlorcalcium einen Siedepunkt von 91° besafs und mithin unzersetztes Einfach-Schwefeläthyl war. Die durch Zersetzung mit Wasser erhaltene Flüssigkeit enthielt nur Schwefelsäure und eine geringe Menge Salzsäure, keinesfalls aber Aetherschwefelsäure, wie dies durch Neutralisation mit Baryumcarbonat und Untersuchung des danach erhaltenen Filtrats constatirt wurde. Der oben erwähnte schwarze Rückstand in der Retorte bestand aus Kohlenstoff.

Wir können demgemäfs die bei der Einwirkung von Sulfurylhydroxylchlorid auf Einfach-Schwefeläthyl stattfindenden Vorgänge in folgenden Gleichungen darstellen :



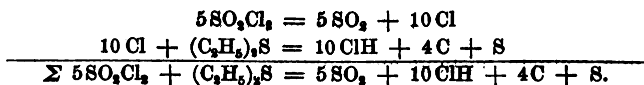
$$10\,SO_3HCl = 5\,SO_2Cl_2 + 5\,SO_4H_2$$
$$5\,SO_2Cl_2 = 5\,SO_2 + 10\,Cl$$
$$10\,Cl + (C_2H_5)_2S = 10\,ClH + 4\,C + S$$
$$2\,SO_4H_2 + S = 3\,SO_2 + 2\,H_2O$$
$$\Sigma\ 10\,SO_3HCl + (C_2H_5)_2S = 3\,SO_4H_2 + 8\,SO_2 + 10\,ClH + 2\,H_2O + 4\,C.$$

5) *Einwirkung von Sulfurylchlorid auf Schwefeläthyl.*

Die Versuche mit Sulfurylchlorid bestätigten die obige Annahme, dafs sich das Sulfurylchlorid wie schweflige Säure + Chlor verhält. Zu 10 g Einfach-Schwefeläthyl liefs ich 15 g Sulfurylchlorid zutropfen. Anfangs ist die Einwirkung sehr heftig und es entweichen schweflige Säure und Salzsäure. Unterstützt man im weiteren Verlauf die bald schwächer werdende Einwirkung durch Erwärmen, so sieht man, wie der Retorteninhalt erst hell-, dann dunkelroth und zuletzt, unter fortwährender Gasentwickelung, ganz schwarz wird. Bei der Destillation der Flüssigkeit bleibt in der Retorte wieder der schon erwähnte schwarze Rückstand, während die destillirende Flüssigkeit sich in bei 91° siedendes Einfach-Schwefeläthyl und in Zweifach-Schwefeläthyl zerlegen läfst. Das letztere ist von beigemengten Aethylpolysulfiden mit höherem Schwefelgehalt gelb gefärbt.

0,3345 g dieser bei 150 bis 160° siedenden Flüssigkeit gaben 1,3125 $BaSO_4$, entsprechend 0,1809 g oder 54,1 pC. S; Aethyldisulfid enthält 52,4 pC. S.

Der bei der Einwirkung von Sulfurylchlorid auf Schwefeläthyl stattfindende Vorgang findet mithin einen Ausdruck in den Gleichungen :



$$5\,SO_2Cl_2 = 5\,SO_2 + 10\,Cl$$
$$10\,Cl + (C_2H_5)_2S = 10\,ClH + 4\,C + S$$
$$\Sigma\ 5\,SO_2Cl_2 + (C_2H_5)_2S = 5\,SO_2 + 10\,ClH + 4\,C + S.$$

V. Ueber die Constitution des Schwefelchlorürs;
von Dr. *Hugo Prinz.*

C a r i u s*) hat zuerst die Ansicht ausgesprochen, es sei der Halbchlorschwefel oder das Schwefelchlorür (S_2Cl_2) als Sulfochlorthionyl zu betrachten. Er stützt diese Ansicht vorzüglich auf die Einwirkung des Fünffach-Schwefelphosphors auf Chlorthionyl in zugeschmolzenen Röhren bei 150°, wobei Phosphorsäureanhydrid und Halbchlorschwefel entstehen soll nach der Gleichung :



$$P_2S_5 + 5\,SOCl_2 = P_2O_5 = 5\,S_2Cl_2$$

analog wie Phosphorsulfochlorid aus Phosphoroxychlorid gebildet werde nach der Gleichung :



$$P_2S_5 + 5\,POCl_3 = P_2O_5 + 5\,PSCl_3.$$

Seit dieser Zeit ist die Constitution des Schwefelchlorürs von den meisten Chemikern so angenommen worden.

Die folgenden Versuche wurden zu dem Zweck angestellt, diese Ansicht zu prüfen. Dies konnte in zweierlei Weise geschehen, einmal dadurch, dafs versucht wurde durch directe Auswechselung der Hälfte des Schwefels im Schwefelchlorür gegen Sauerstoff zum Thionylchlorid zu gelangen und sodann umgekehrt durch directe Auswechselung des Sauerstoffs im Thionylchlorid das Schwefelchlorür zu erhalten.

A. Versuche das Schwefelchlorür in Thionylchlorid zu verwandeln.

1) *Schwefelchlorür und Schwefligsäureanhydrid.*

Zunächst wurde die Einwirkung des Schwefelchlorürs auf Schwefligsäureanhydrid versucht, welche beiden Substanzen sich nach der Gleichung :



$$2\,S_2Cl_2 + SO_2 = 2\,SOCl_2 + 3\,S$$

umsetzen konnten.

---

*) Diese Annalen **106**, 325 und 331.

Zu 25 g flüssigem Schwefligsäureanhydrid, das sich in einem Rohr von böhmischem Glas befand, welches in einer Kältemischung stand, wurden 20 g ebenso abgekühltes Schwefelchlorür gegeben und die Röhre zugeschmolzen. Die erst getrennten Flüssigkeiten mischten sich, als das Rohr Zimmertemperatur angenommen hatte, nach dem Umschütteln vollständig. Da bei gewöhnlicher Temperatur eine Einwirkung nicht zu bemerken war, so wurde das Rohr einen Tag lang auf 80° und 100° erhitzt. Nach dem Oeffnen desselben zeigte sich, dafs auch bei dieser Temperatur eine Reaction *nicht* stattgefunden hatte.

Auch Schwefeltetrachlorid wirkt, wie schon Michaëlis und Schifferdecker*) fanden, nicht auf Schwefligsäureanhydrid, und, wie ich mich überzeugt habe, selbst nicht beim Erhitzen im Rohr auf 80 bis 100°.

2) *Schwefelchlorür und Antimonigsäureanhydrid.*

Der Gleichung :



$$3\,S_2Cl_2 + Sb_2O_3 = 3\,SOCl_2 + Sb_2S_3$$

entsprechend wurden 6 g Antimonigsäureanhydrid und 8,2 g Schwefelchlorür im verschlossenen Rohr auf 120° während 3 Stunden erhitzt. Der Röhreninhalt hatte sich ganz in eine braunrothe Flüssigkeit verwandelt, aus welcher beim Erkalten sich ein krystallinischer Körper ausschied. Beim Oeffnen des Rohrs in der Flamme entwich viel *Schwefligsäureanhydrid.* Nachdem das Rohr zum völligen Verjagen desselben in lauwarmes Wasser gestellt war, wurde der gesammte Inhalt in ein Destillationsgefäfs umgeschüttet und destillirt. Ein Theil ging farblos über und erstarrte in der Vorlage krystallinisch, der andere zurückgebliebene Theil destillirte erst bei höherer Temperatur, einen braungelben Dampf bildend. Der farblos

*) Diese Annalen **170**, 21.

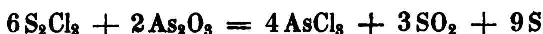
übergegangene erstarrte Theil verhielt sich wie *Antimontrichlorid*, er wurde durch Wasser wie dieses zersetzt, seine Lösung in Salzsäure liefs mit Schwefelwasserstoff Antimontrisulfid fallen. Der zurückgebliebene Theil war *Schwefel*. Die Umsetzung hatte also *kein* Thionylchlorid geliefert, war vielmehr nach der Gleichung verlaufen :



$$6\,S_2Cl_2 + 2\,Sb_2O_3 = 4\,SbCl_3 + 3\,SO_2 + 9\,S.$$

3) *Schwefelchlorür und Arsenigsäureanhydrid.*

Unter Voraussetzung, dafs die Reaction wie im vorigen Versuch vor sich gehen werde, wurden 6 g As_2O_3 und 12,3 g S_2Cl_2 in ein Rohr eingeschlossen und auf 120° erhitzt. Die Umsetzung ging leicht von statten, nach einigen Stunden war der Röhreninhalt eine homogene Flüssigkeit. Beim Erkalten schieden sich blättrige Krystalle aus. Als das Rohr in der Flamme geöffnet wurde, entwich viel *Schwefligsäureanhydrid*. Der übrige Röhreninhalt zeigte sich bei der Destillation als aus bei 132° destillirendem *Arsenchlorür* und *Schwefel* bestehend. Die Umsetzung hatte also *ohne* Bildung von Thionylchlorid nach der Gleichung :



$$6\,S_2Cl_2 + 2\,As_2O_3 = 4\,AsCl_3 + 3\,SO_2 + 9\,S$$

stattgefunden.

4) *Schwefelchlorür und Phosphorigsäureanhydrid resp. Phosphorsäureanhydrid.*

Angewandt wurde ein durch Verbrennen von Phosphor bei sehr beschränktem Luftzutritt entstandenes Gemenge von Phosphorigsäure- und Phosphorsäureanhydrid und Schwefelchlorür. Auch selbst als im verschlossenen Rohr bis auf 230° erhitzt worden war, hatte noch *keine* Einwirkung stattgefunden, denn bei der Destillation des Röhreninhalts wurde die ganze Schwefelchlorürmenge wieder erhalten.

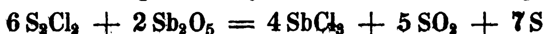
5) *Schwefelchlorür und Antimonsäureanhydrid.*

Antimonsäureanhydrid, erhalten durch Erhitzen von Antimonsäurehydrat auf 275°, wurde der Gleichung :



$$5\,S_2Cl_2 + Sb_2O_5 = 5\,SOCl_2 + Sb_2S_5$$

entsprechend in ein Rohr eingeschlossen. Die Einwirkung begann schon bei Zimmertemperatur; innerhalb eines Tages hatten sich 2 g Anhydrid in 4 g Chlorür gelöst. Beim Oeffnen der Röhre entwich viel *Schwefligsäureanhydrid.* Der halbfeste braune Röhrenrückstand wurde durch Pressen mit einem Glasstabe von einer beträchtlichen Menge einer braunen Flüssigkeit befreit, welche zwischen 135 und 138° überdestillirte und dabei einen Rückstand von in ihr gelöstem *Schwefel* liefs; sie war *unverändert gebliebenes Schwefelchlorür,* während die von ihr durch Pressen befreite krystallinische Masse nach ihrem Schmelzen und Destilliren sich als *Antimontrichlorid* erwies. Die Umsetzung hatte also analog wie beim Antimonigsäureanhydrid nach der Gleichung :



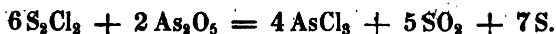
$$6\,S_2Cl_2 + 2\,Sb_2O_5 = 4\,SbCl_3 + 5\,SO_2 + 7\,S$$

stattgefunden und *nicht* nach oben angeführter Gleichung. Deshalb mufste ein Theil des angewandten Schwefelchlorürs auch unverändert bleiben.

6) *Schwefelchlorür und Arsensäureanhydrid.*

Entsprechend der ersteren Gleichung im vorigen Versuch wurden 1,7 g Arsensäureanhydrid und 5 g Schwefelchlorür in ein Rohr eingeschlossen. Die Einwirkung fand bei gewöhnlicher Temperatur nicht statt, deshalb wurde auf 100° erhitzt. Nach dem Oeffnen des Rohrs entwich viel *Schwefligsäureanhydrid,* während eine bräunliche Flüssigkeit zurück blieb. Bei der Destillation ging dieselbe stetig zwischen 130° und 136° über. Mit Wasser zersetzte sie sich unter Entwickelung von Salzsäuredämpfen und schwefliger Säure, indem sich gleichzeitig ein gelber Körper abschied. Im lös-

lichen Theil wurde viel Arsenigsäureanhydrid nachgewiesen, der gelbe unlösliche Körper war Schwefel. Danach bestand die Flüssigkeit aus *Arsenchlorür* und *unverändert gebliebenem Schwefelchlorür.* Die Einwirkung war also analog dem vorigen Versuche nach der Gleichung verlaufen :



$$6\,S_2Cl_2 + 2\,As_2O_5 = 4\,AsCl_3 + 5\,SO_2 + 7\,S.$$

7) *Schwefelchlorür und Selenigsäureanhydrid.*

5,8 g Selenigsäureanhydrid (2 Mgte.) und 2,9 g Schwefelchlorür (1 Mgt.) wurden in einem Rohr gemischt. Die Einwirkung findet bei gewöhnlicher Temperatur unter Erhitzung statt. Es entweicht viel *Schwefligsäureanhydrid*, während die anfangs feste Masse sich verflüssigt. Die dunkelrothbraune Flüssigkeit zerfällt bei der Destillation in farblose flüchtige Krystalle von Selentetrachlorid und in zurückbleibendes Selen, war demnach *Selenchlorür.* Die Umsetzung geht also nach der Gleichung vor sich :



$$S_2Cl_2 + 2\,SeO_2 = Se_2Cl_2 + 2\,SO_2.$$

Borsäureanhydrid und *Kieselsäureanhydrid* wirken *nicht* auf Schwefelchlorür.

Die vorhergehenden Versuche zeigen also, dafs es *nicht* gelingt *Schwefelchlorür* durch Auswechselung der Hälfte seines Schwefels gegen Sauerstoff in *Thionylchlorid zu verwandeln,* es wechselt vielmehr immer seinen ganzen Chlorgehalt gegen Sauerstoff aus, indem es in Schwefligsäureanhydrid unter Abscheidung von Schwefel übergeht, sich also wie $SCl_4 + 3\,S$ verhält. Dieses Verhalten steht im Einklang mit den Beobachtungen von Carius *) und Böttger **).

*) Diese Annalen **106**, 315.

) Jenaische Zeitschr. f. Naturw. **13, 88.

B. Versuche, das Thionylchlorid in Schwefelchlorür zu verwandeln.

Das zu den Versuchen benutzte Thionylchlorid wurde durch Zuleiten von Schwefligsäureanhydrid zu 500 g Phosphorpentachlorid dargestellt. Es wurden nach oft wiederholten Rectificationen schliefslich 110 g phosphoroxychloridfreies, von 76 bis 78° destillirendes Thionylchlorid erhalten.

1) *Thionylchlorid und Schwefel.*

Da die Einwirkung nach der Gleichung :



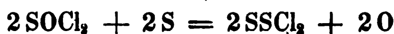
$$2\,SOCl_2 + 3\,S = 2\,S_2Cl_2 + SO_2$$

verlaufen konnte, so wurden 3,5 g Thionylchlorid mit 0,8 g gereinigten trockenen Schwefelblumen in ein Rohr eingeschlossen und während 6 Stunden auf 100° erhitzt. Der gröfste Theil des Schwefels hatte sich bei dieser Temperatur gelöst, schied sich beim Erkalten aber wieder krystallinisch aus. Die von den Krystallen abgegossene Flüssigkeit war reines, zwischen 76 und 78° destillirendes Thionylchlorid. Nachdem dieses wieder zu dem Schwefel im Rohr gegeben war, wurde letzteres wieder verschlossen und 5 Stunden lang auf 150° erhitzt. Beim Oeffnen des Rohrs in der Flamme zeigte sich ein gelinder Druck im Innern und machte sich der Geruch nach Schwefelchlorür bemerkbar. Das Rohr wurde deshalb wieder verschlossen und während 8 Stunden auf 180° erhitzt. Der Schwefel war jetzt gänzlich verschwunden und krystallisirte beim Erkalten nicht wieder aus. Als das Rohr jetzt in der Flamme geöffnet wurde, war starker Druck im Innern, herrührend von gebildetem *Schwefligsäureanhydrid*, das in grofsen Mengen herausströmte. Der danach verbleibende braune flüssige Röhreninhalt wurde nun in ein Kölbchen gegossen und erst im Wasserbad erhitzt. Dabei destillirte ein Theil über. Derselbe wurde rectificirt und als

unverändert gebliebenes farbloses Thionylchlorid erkannt. Das über 100° Destillirende ging der Hauptsache nach zwischen 136 und 138° über, es besafs den Geruch und zeigte das Verhalten des *Schwefelchlorürs;* der im Destillationsgefäfs verbleibende Rückstand war unverändert gebliebener Schwefel.

Da die Umsetzung also wirklich nach obiger Gleichung vor sich gegangen war, wurde ein neuer Versuch angestellt, um die Reaction zwischen den angewandten Mengen vollständig zu Ende zu führen. 5 g Thionylchlorid und 2 g Schwefel wurden im verschlossenen Rohr auf 180° erhitzt, das Rohr von Zeit zu Zeit geöffnet, um das Schwefligsäureanhydrid entweichen zu lassen, wieder verschlossen und dies so oft wiederholt, als beim Oeffnen noch ein Druck bemerkbar war. Nach dreitägigem Erhitzen war die Umsetzung vollendet. Der flüssige Röhreninhalt wurde nun in gelinder Wärme von absorbirtem Schwefligsäureanhydrid befreit und dann destillirt. Er bestand *nur* aus zwischen 136 und 138° übergehendem Schwefelchlorür.

Danach könnte man in der That meinen, die Einwirkung sei in dem Sinne verlaufen, dafs der *Schwefel* wirklich Sauerstoff im Thionylchlorid *substituirt* habe, dafs also das gebildete Schwefelchlorür entstanden sei durch folgende Reactionen :



$$2SOCl_2 + 2S = 2SSCl_2 + 2O$$



$$2O + S = SO_2.$$

Indefs ist noch eine andere Möglichkeit vorhanden. Böttger*) nämlich fand bei der Einwirkung von Thionylchlorid auf Schwefeläthyl, dafs sich ersteres dabei verhält wie $SCl_4 + SO_2$. Wenn sich das Thionylchlorid nun bei der Einwirkung von Schwefel ebenso verhalten haben würde, so wäre die Reaction aufzufassen als nach den Gleichungen :

---

*) Jenaische Zeitschr. f. Naturw. **13**, 89.



$$2 SOCl_2 = SO_2 + SCl_4$$



$$SCl_4 + 3 S = 2 S_2Cl_2$$

vor sich gegangen.

Bei der letzten Art der Einwirkung stammt der Schwefel des Schwefligsäureanhydrids vom Thionylchlorid, bei der ersten Art der Einwirkung aber vom angewandten freien Schwefel her. Die Frage, welche von beiden Arten der Einwirkung dem wirklichen Geschehen entspricht, habe ich auf zweierlei Art zu beantworten versucht.

Einmal versuchte ich, ob auch bei anderen Oxychloriden der Schwefel wohl Sauerstoff zu substituiren vermöge, und sodann, wie sich die Reaction gestaltet, wenn an Stelle des freien Schwefels freies Selen angewandt wird. Die Versuche waren die folgenden.

2) *Schwefel und Phosphoroxychlorid.*

5 g reines, aus Borsäurehydrat und Phosphorpentachlorid bereitetes Phosphoroxychlorid wurden mit 1,8 g reiner Schwefelblumen in ein Rohr eingeschlossen und längere Zeit auf 150° erhitzt. Da keine Einwirkung bei dieser Temperatur stattgefunden hatte, so wurde das Rohr nun bis auf 200° mehrere Tage lang erhitzt. Auch bei dieser Temperatur hatte nicht die geringste Wechselwirkung stattgefunden. Der *Schwefel* vermag also den *Sauerstoff* im Phosphoroxychlorid unter diesen Umständen *nicht* zu *substituiren.*

3) *Schwefel und Acetylchlorid.*

5 g Acetylchlorid wurden mit 2,3 g Schwefel in ein Rohr eingeschlossen und, da bei gewöhnlicher Temperatur eine Einwirkung nicht zu bemerken war, erst auf 150° und später längere Zeit auf 190° erhitzt. Bei dieser letzteren Temperatur zersetzte sich etwas Acetylchlorid unter Bräunung und Abscheidung von Kohle. Beim Oeffnen der Röhre zeigte

sich etwas Druck und ein eigenthümlich scharfer, stechender Geruch trat auf. Bei der Destillation der Flüssigkeit zeigte sich, dafs der gröfste Theil bei 56⁰ übergehendes Acetylchlorid war, dafs aber eine geringe Menge einer bei etwa 120⁰ bis 130⁰ destillirenden Substanz vorhanden war. Dies letztere Product besafs einen stechenden knoblauchartigen Geruch; es enthielt Schwefel, wie nach seiner Oxydation mittelst Salpetersäure constatirt werden konnte. Um mehr von dieser Substanz zu erhalten, wurden im Ganzen 77 g Acetylchlorid und 30 g Schwefel in vier Röhren eingeschlossen und 24 Stunden auf 180 bis 190⁰ erhitzt. Das eine Rohr explodirte. Der Inhalt der drei anderen wurde wie früher behandelt. Die Menge des erhaltenen höher siedenden schwefelhaltigen Products war aber trotz der angewandten gröfseren Menge immer noch so gering (es waren etwa 6 Tropfen), dafs eine weitere Untersuchung unmöglich war.

Der Schwefel wirkt also der Hauptsache nach auf Acetylchlorid bei 190⁰ nicht ein.

4) *Schwefel und Benzoylchlorid.*

20 g Benzoylchlorid und 10 g Schwefel wurden in ein Rohr eingeschlossen und allmählich bis auf 230⁰ erhitzt. Selbst bei dieser Temperatur hatte noch keine Einwirkung stattgefunden, denn im Rohr war kein Druck vorhanden und die angewandte Menge Benzoylchlorid wurde bei der Rectification wieder erhalten, ohne dafs ein anderes Product zu finden gewesen wäre.

5) *Schwefel und Aethylalkohol.*

5 g absoluter Alkohol und 4,25 g Schwefel wurden bei steigender Temperatur, zuletzt bei 200⁰ mit einander erhitzt. Es hatte keine Einwirkung stattgefunden, beim Erkalten krystallisirte nur etwas gelöster Schwefel aus.

6) *Schwefel und Essigsäureanhydrid.*

8 g Essigsäureanhydrid und 3,2 g Schwefel wurden in ein Rohr eingeschlossen und zunächst auf 150° erhitzt. Da bei dieser Temperatur noch keine Einwirkung stattfand, so wurde die Hitze bis auf 190° gesteigert. Hierbei fand, ähnlich wie beim Acetylchlorid, eine Abscheidung von Kohle und eine Bräunung der Flüssigkeit statt. Bei der Destillation des Röhreninhalts wurde das Essigsäureanhydrid zum gröfsten Theil unverändert erhalten. Der zähe braune Rückstand besafs einen stechenden knoblauchartigen Geruch. Beim Kochen mit Wasser zersetzte sich derselbe unter Hinterlassung von Schwefel. Eine wesentliche Einwirkung hatte also unter diesen Umständen nicht stattgefunden.

Aus diesen Versuchen ergiebt sich, dafs eine *Substitution* des *Sauerstoffs* durch freien *Schwefel* in Oxychloriden *nicht* statthat. Deshalb wurde versucht, diese Substitution durch gebundenen Schwefel womöglich auszuführen und wurden dazu folgende Versuche angestellt.

7) *Thionylchlorid und Antimontrisulfid.*

Der Gleichung :



$$3\,SOCl_2 + Sb_2S_3 = 3\,S_2Cl_2 + Sb_2O_3$$

entsprechend wurden zu 4,25 g Trisulfid 5 g Thionylchlorid gefügt. Die Einwirkung fand schon bei gewöhnlicher Temperatur statt. Unter Erhitzung und Aufkochen des Röhreninhalts entwich viel *Schwefligsäureanhydrid*, während als Rückstand eine feste krystallinische Masse blieb. Dieselbe bestand aus *Antimontrichlorid* und *Schwefel*. Das Thionylchlorid verhält sich also auch hierbei, wie ein Gemenge von SCl_4 und SO_2. Die Reaction war also nicht im Sinn obiger Gleichung, sondern im Sinn der folgenden verlaufen :



$$6\,SOCl_2 + 2\,Sb_2S_3 = 4\,SbCl_3 + 9\,S + 3\,SO_2.$$

8) *Thionylchlorid und Phosphorpentasulfid.*

Carius *), welcher diese Einwirkung zuerst untersucht hat, giebt darüber an, sie verliefe beim „längeren" Erhitzen auf 150° im verschlossenen Rohr bei Anwendung von „nicht ganz 1 Mol. Phosphorsulfid auf 5 Mol. Chlorthionyl" wie folgt: „Die nach dem Erkalten von etwas auskrystallisirtem Schwefel und einer flockigen Substanz abgegossene gelbe Flüssigkeit destillirte zuerst bei etwa 80°, bei welcher Temperatur das überschüssige Chlorthionyl, aber schon durch Chlorschwefel gelb gefärbt, überging; der Siedepunkt stieg rasch auf 138°; bei welcher Temperatur die ganze Flüssigkeit destillirte. Der Siedepunkt, ihr Verhalten gegen Wasser, ihr Geruch und die nebenstehende Analyse u. s. w. beweisen, dafs die Flüssigkeit reiner Halbchlorschwefel war." Die Analyse ergab 52,7 pC. Chlor und 47,4 pC. Schwefel, statt der berechneten Mengen von 52,6 pC. Chlor und 47,4 pC. Schwefel. „Der Rückstand in den Röhren und im Destillationsgefäfs wurde mit Wasser erwärmt, die Lösung vom Schwefel abfiltrirt und darin durch die gewöhnlichen Reagentien dreibasische Phosphorsäure nachgewiesen, während keine andere Phosphorsäure aufgefunden werden konnte. *Nach diesen Resultaten unterliegt es wohl keinem Zweifel mehr, dafs wir den Halbchlorschwefel analog dem Phosphorsulfochlorid als das Sulfochlorid des Schwefels zu betrachten haben.*" Soweit Carius.

Die Wichtigkeit, welche diesem Versuch zuerkannt wird, einestheils, sowie andererntheils die nicht wohl mit den Resultaten, welche Carius erhalten hatte, zu vereinigenden Resultate, welche die Einwirkung des Thionylchlorids auf Antimontrisulfid mir ergeben hatten, veranlafsten mich, mit besonderer Aufmerksamkeit und Accuratesse diese Einwirkung

*) Diese Annalen **106**, 331.

des Thionylchlorids auf Phosphorpentasulfid zu wiederholen. Das letztere wurde durch Zusammenschmelzen eines innigen Gemenges der berechneten Mengen von Schwefel und rothem Phosphor in einer Kohlensäureatmosphäre dargestellt.

Nach der Gleichung, wie sie den Carius'schen Angaben entspricht, nämlich :



$$P_2S_5 + 5\,SOCl_2 = P_2O_5 + 5\,S_2Cl_2$$

wurden 5 g Pentasulfid und 14,3 g Thionylchlorid in eine Glasröhre eingeschlossen und 8 Stunden auf 100° erhitzt. Es fand Einwirkung statt. Das Pentasulfid verschwand allmählich, der Röhreninhalt bildete eine bräunliche Flüssigkeit, die beim Erkalten viele gelbe blätterige Krystalle ausschied und nun *farblos* geworden war. Beim Oeffnen der Röhre in der Flamme zeigte sich ein starker Druck, unter Aufkochen des Röhreninhalts entwichen Ströme von Schwefligsäureanhydrid. Nach dem bei gelinder Wärme erfolgten Verjagen des absorbirten Schwefligsäuregases wurde die Flüssigkeit von den Krystallen abgegossen und der fractionirten Destillation unterworfen. So wurde eine von 78 bis 90°, eine von 118 bis 125° destillirende Partie erhalten, während zwischen 100 und 110° nur einige Tropfen übergingen, welche sich wie Phosphoroxychlorid verhielten. Das zwischen 78 und 90° Uebergegangene wurde mit Wasser zersetzt, es verhielt sich genau wie Thionylchlorid. Die von 118 bis 125° übergegangene Flüssigkeit besafs den eigenthümlichen Geruch des Phosphorsulfochlorids. Zu ihrer näheren Prüfung wurde ein Theil mit Wasser übergossen. Die Zersetzung fand langsam statt, neben Salzsäure bildete sich Schwefelwasserstoff. Die *klare* Lösung enthielt viel gewöhnliche Phosphorsäure. Es konnte *keine Spur* entstandenen *Schwefelchlorürs nachgewiesen* werden. Die oben erwähnten beim Erkalten des Rohrs sich ausscheidenden gelben Krystalle erwiesen sich als *Schwefel.*

Da Carius bei seinem Versuch eine Temperatur von 150⁰ angewandt hatte, so wurde der Versuch mit 9 g Thionylchlorid und 3 g Phosphorpentasulfid wiederholt, aber das Rohr sogleich während 3 Stunden auf 150⁰ erhitzt. Als das Pentasulfid verschwunden war, wurde erkalten gelassen. Dabei schieden sich aus der braungelben Flüssigkeit wieder gelbe Krystalle aus. Das Rohr wurde in der Flamme geöffnet. Es war starker Druck vorhanden und es entwich viel Schwefligsäureanhydrid. Die von den Krystallen abgegossene Flüssigkeit wurde der fractionirten Destillation unterworfen. Genau wie beim ersten Versuch destillirte ein Theil zwischen 78 und 90⁰, ein wenig zwischen 100 und 110⁰ und die Hauptmenge zwischen 120 und 130⁰. Die erhaltenen Flüssigkeiten waren zum Unterschied vom ersten Versuch schwach gelblich gefärbt, herrührend von einer *kleinen Menge* beigemischtem *Schwefelchlorür*, welches sich *nothwendig* bei einer Temperatur von 150⁰ durch die Wechselwirkung von *Schwefel* auf *Thionylchlorid* *) bilden mufste. Die ausgeschiedenen Krystalle waren *reiner Schwefel.* Phosphorsäureanhydrid war nicht gebildet.

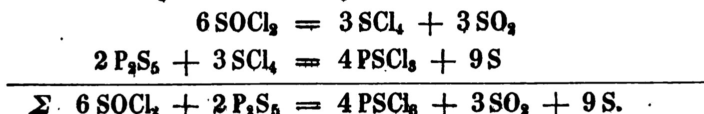
Es ist ganz unbegreiflich, wie Carius bei diesem Versuch, auch wenn er, wie er es gethan, „*längere Zeit*" hindurch die Einwirkung bei 150⁰ vor sich gehen liefs, die Bildung von *Schwefligsäureanhydrid* und von *Phosphorsulfochlorid* hat *übersehen* können. Wollte man auch annehmen, das Phosphorsulfochlorid habe sich mit dem überschüssigen Thionylchlorid in Schwefelchlorür und Phosphoroxychlorid allmählich umgesetzt, so hätte er doch die letztere Verbindung auffinden müssen. Aber davon, dafs dieses sich mit gebildet habe, giebt er nichts an.

Die Angaben von Carius über die Einwirkung von

*) Vgl. oben S. 360.

Thionylchlorid *) auf Phosphorpentasulfid sind also *ganz ungenau.* Das von ihm erhaltene Schwefelchlorür stammt von der Einwirkung des überschüssigen Thionylchlorids auf den bei der *Umsetzung entstandenen* Schwefel her, ist aber *nicht* durch eine *Auswechselung* des Sauerstoffs im Thionylchlorid gegen Schwefel entstanden.

Die Reaction verläuft also schon bei 100° und auch bei 150° nach folgenden Gleichungen:



$$6\,SOCl_2 = 3\,SCl_4 + 3\,SO_2$$

$$2\,P_2S_5 + 3\,SCl_4 = 4\,PSCl_3 + 9\,S$$

$$\Sigma\ 6\,SOCl_2 + 2\,P_2S_5 = 4\,PSCl_3 + 3\,SO_2 + 9\,S.$$

Das Thionylchlorid verhält sich bei dieser Umsetzung also ebenso, wie bei allen früher angeführten, nämlich wie Schwefeltetrachlorid und Schwefligsäureanhydrid: $SCl_4 + SO_2$.

Damit fällt also der Hauptgrund fort, welchen Carius für seine Auffassung des Schwefelchlorürs als Sulfothionylchlorür geltend machen konnte.

---

*) Das von Carius zu diesem Versuch verwandte Thionylchlorid war dargestellt worden durch Einwirkung von Phosphorpentasulfid und Phosphoroxychlorid auf trockenen schwefligsauren Kalk. Die mit Hülfe des Pentasulfids erhaltene „kleine Menge“ Thionylchlorid, „welche bei etwa 80° siedete, enthielt noch etwa 5 pC. Phosphoroxychlorid“ und „zersetzte sich mit Wasser, in dem sie zuerst untersank, mit *großer* Heftigkeit zu schwefliger Säure und Chlorwasserstoff, und wenn warmes Wasser oder nur etwa das gleiche Volum Wasser angewandt wurde, schied sich dabei unter heftigem Aufkochen etwas Schwefel ab, während die Lösung in diesem Fall auch noch Schwefelsäure enthielt.“ Das mit Hülfe von Phosphoroxychlorid dargestellte Thionylchlorid „destillirte bis zu 80°“ und verhielt sich bei der Einwirkung mit Wasser wie das vorhergehende. Aus diesen Angaben ersieht man, daſs Carius kein reines Thionylchlorid zu seinem Versuch verwandt hat, und daſs die Bildung der von ihm nach der Einwirkung neben Schwefel beobachteten „flockigen Substanz“ (Phosphorsäure) durch die Einwirkung von Feuchtigkeit auf das Phosphoroxychlorid in seinem Thionylchlorid zurückzuführen ist (a. a. O. S. 329).

9) *Thionylchlorid und Selen.*

Oben ist angeführt worden, dafs Schwefel auf Thionylchlorid einwirkt unter Bildung von Schwefligsäureanhydrid und Schwefelchlorür, dafs dieser Hergang aber verschiedener Deutung fähig sei, nämlich einmal aufgefafst werden könne als eine Substitution des Sauerstoffs durch Schwefel, und sodann als eine Einwirkung des Schwefels auf SCl_4, als den einen Theil, in welchen das Thionylchlorid bei seinen Reactionen zu zerfallen pflegt. Die Einwirkung des Selens auf Thionylchlorid mufste den Entscheid bringen. Verlief die Reaction mit dem Schwefel nach der Gleichung :



$$2\,SOCl_2 + 3\,S = 2\,SSCl_2 + SO_2,$$

so mufste sie auch mit Selen analog nach der Gleichung :



$$2\,SOCl_2 + 3\,Se = 2\,SSeCl_2 + SeO_2$$

verlaufen, hatte sie aber nach den Gleichungen :



$$2\,SOCl_2 = SCl_4 + SO_2$$



$$SCl_4 + 3\,S = 2\,S_2Cl_2$$

statt, so mufste sie auch beim Selen nach den Gleichungen :



$$2\,SOCl_2 = SCl_4 + SO_2$$



$$SCl_4 + 3\,Se = SCl + 3\,SeCl$$

statthaben, d. h. im *ersteren* Fall mufste *Selenothionylchlorid* ($SSeCl_2$) und *Selenigsäureanhydrid*, im *anderen* Fall *Schwefelchlorür*, *Selenchlorür* und *Schwefligsäureanhydrid* entstehen.

5 g Thionylchlorid wurden mit 4,6 g gepulvertem Selen in eine Glasröhre eingeschmolzen, und da beim Erwärmen bis auf 120° keine Einwirkung zu bemerken war, während vier Stunden auf 180° erhitzt. Das Selen war nun verschwunden und eine schwarzbraune Flüssigkeit im Rohr. Beim Oeffnen des letzteren in der Flamme zeigte sich starker Druck im Innern, es entwichen grofse Mengen Schwefligsäureanhydrid. Die zurückbleibende Flüssigkeit wurde der Destillation unter-

worfen. Sie ging von 110 bis 180° über; dabei entstand eine weifsgelbe, leicht sublimirbare krystallinische Masse und blieb ein schwarzer Rückstand. Das krystallinische Sublimat, welches bei erneuter Rectification der Flüssigkeit immer wieder erschien, erwies sich als Selentetrachlorid und der stets mit verbleibende Rückstand als Selen. Durch fortgesetzte Rectificationen, bei welchen die Farbe der Flüssigkeit immer heller wurde, konnte schliefslich eine zwischen 136 und 140° siedende Flüssigkeit erhalten werden. Da dieselbe immer noch selenhaltig war, so wurde, weil sie, ihrem Siedepunkt gemäfs, der Hauptsache nach nur aus Schwefelchlorür bestehen konnte, zu einer Probe Wasser gefügt, wobei sich viel augenscheinlich selenhaltiger Schwefel ausschied. Die übrige Flüssigkeit wurde nun langsam in Königswasser getropft, durch dasselbe zersetzt und bis zur beendigten Oxydation damit behandelt. Nach dem Verdampfen zur Trockne im Wasserbad wurde der Rückstand in Wasser gelöst, durch Zusatz einer Lösung von phosphoriger Säure das Selen in der Hitze vollständig ausgefällt und die davon abfiltrirte Lösung nach dem Ansäuern mit Salzsäure mit Baryumchlorid versetzt. Der entstandene Niederschlag von Baryumsulfat wog nach dem Glühen 1,490 g, was einem Gehalt von 0,45 g Schwefelchlorür in der angewandten, von 136 bis 140° destillirenden Flüssigkeit entspricht.

Nach diesen Resultaten, welche also ergeben, dafs bei der Einwirkung von Selen auf Thionylchlorid *Schwefligsäureanhydrid, Selenchlorür* und *Schwefelchlorür* entstehen, unterliegt es keinem Zweifel mehr, dafs der Hergang bei der Umsetzung nach der zweiten Art verläuft, der *Sauerstoff im Thionylchlorid* also *nicht substituirt* wird, sondern das Thionylchlorid sich auch hier wie in seinen übrigen Reactionen verhält, wie *Schwefeltetrachlorid* und *Schwefligsäureanhydrid.*

Für sich im verschlossenen Rohr, selbst auf 230° erhitzt, *verändert sich das Thionylchlorid nicht.*

Diefs analoge Verhalten des Schwefelchlorürs und des Thionylchlorids bei ihren Reactionen ist auf jeden Fall bemerkenswerth, obwohl daraus ein Schlufs auf die analoge Constitution, wie wir gesehen haben, nicht berechtigt ist. Auf alle Fälle liefern die hier mitgetheilten Versuche den *Nachweis,* dafs *für die Auffassung, das Schwefelchlorür sei Sulfothionylchlorid, kein einziger Beweis existirt.*

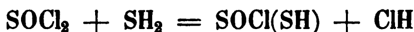
VI. Versuche, Schwefel mit Schwefel zu verbinden;

von *Demselben.*

---

1) *Thionylchlorid und Schwefelwasserstoff.*

Da die Umsetzung im Sinne einer Verbindung von Schwefel mit Schwefel nach den Gleichungen :

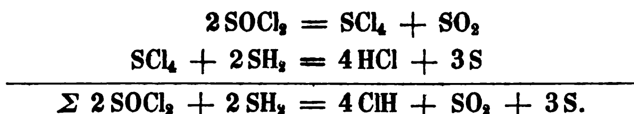


$$SOCl_2 + SH_2 = SOCl(SH) + ClH$$



$$SOCl(SH) + SH_2 = SO(SH)_2 + ClH$$

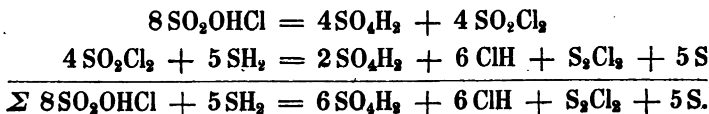
vor sich gehen konnte, so wurde in 10 g Thionylchlorid trocknes Schwefelwasserstoffgas geleitet. Bei gewöhnlicher Temperatur fand keine Einwirkung statt, als aber das Destillationskölbchen, in welchem sich das Thionylchlorid befand, mit einem Rückflufskühler verbunden und auf eine Temperatur von 60° erwärmt worden war, färbte sich dasselbe gelb und es konnte entweichendes *Chlorwasserstoffgas* nachgewiesen werden. Nach Verlauf von einer Stunde wurde destillirt. Zuerst ging unverändertes Thionylchlorid über, während ein dicköliger gelber Rückstand blieb. Derselbe bestand aus reinem *Schwefel.* Die Umsetzung verläuft also den Gleichungen gemäfs :



$$2\,SOCl_2 = SCl_4 + SO_2$$
$$SCl_4 + 2\,SH_2 = 4\,HCl + 3\,S$$
$$\Sigma\; 2\,SOCl_2 + 2\,SH_2 = 4\,ClH + SO_2 + 3\,S.$$

2) *Sulfurylhydroxylchlorid und Schwefelwasserstoff.*

In 15 g Sulfurylhydroxylchlorid wurde ein langsamer Strom von trocknem Schwefelwasserstoff geleitet. Schon bei gewöhnlicher Temperatur fand eine Einwirkung statt. Unter Erwärmung und Abscheidung von Schwefel entwickelten sich reichliche Mengen von Salzsäure. Nach längerem Einleiten des Gases wurde destillirt. Die vom ausgeschiedenen Schwefel dickflüssige Masse färbte sich beim Erhitzen unter Schmelzung des Schwefels roth und es destillirte bis 140° eine rothbraune Flüssigkeit, die bei nochmaliger Rectification von 135° bis 138° überging. Im Destillationsgefäſs blieb auſser geschmolzenem Schwefel eine beträchtliche Menge einer öligen Flüssigkeit, die erst über 300° zu sieden anfing. Da die Dämpfe derselben den Kork angriffen und zerstörten, also die Substanz nicht so zu rectificiren möglich war, so wurde sie in Wasser gegossen. Unter Erwärmung löste sie sich darin auf zu einer homogenen Flüssigkeit, die stark sauer reagirte und alle Reactionen der *Schwefelsäure* gab. Das von 135° bis 138° destillirende Product erwies sich als *Schwefelchlorür*. Die Reaction verläuft also nach den Gleichungen :



$$8\,SO_2OHCl = 4\,SO_4H_2 + 4\,SO_2Cl_2$$
$$4\,SO_2Cl_2 + 5\,SH_2 = 2\,SO_4H_2 + 6\,ClH + S_2Cl_2 + 5\,S$$
$$\Sigma\; 8\,SO_2OHCl + 5\,SH_2 = 6\,SO_4H_2 + 6\,ClH + S_2Cl_2 + 5\,S.$$

Da es nicht gelang aus Oxychloriden des Schwefels Verbindungen, in welchen nachweislich Schwefel mit Schwefel verbunden war, zu erzeugen, so wurden andere Schwefelverbindungen benutzt, um dieſs zu erreichen.

3) *Schwefelsäureäthyläther und Schwefel.*

Hierbei wurde an die Möglichkeit der Substitution von Sauerstoff durch Schwefel unter Bildung von Schwefligsäureanhydrid gedacht.

5 g Schwefelsäureäthyläther und 1,2 g Schwefel wurden in eine Röhre von böhmischen Glas eingeschlossen. Bei gewöhnlicher Temperatur und beim Erhitzen auf 100° fand *keine* Einwirkung statt. Als danach auf 120° erhitzt wurde, explodirte das starke Rohr, was offenbar durch eine Zersetzung unter Bildung gasförmiger Producte, welche der Schwefelsäureäther erlitten haben mufste, verursacht wurde.

4) *Schwefligsäureäthyläther und Schwefel.*

Beide Substanzen konnten sich unmittelbar zu einer dem Schwefelsäureäther analogen Verbindung vereinigen.

3 g Schwefligsäureäthyläther (1 Mgt.) wurden mit 0,54 g Schwefel (1 Mgt.) in ein Rohr eingeschlossen und darin, weil bei gewöhnlicher Temperatur keine Einwirkung stattfand, längere Zeit auf 200° erhitzt. Es fand eine Einwirkung statt unter Bräunung des Röhreninhaltes und schliefslicher Abscheidung von Kohle an den Glaswänden. Das Rohr wurde von Zeit zu Zeit geöffnet, weil im Innern von gebildetem *Schwefligsäureanhydrid* herrührender Druck vorhanden war. Als nach zweitägigem Erhitzen die Bildung von Schwefligsäureanhydrid aufgehört hatte, wurde der flüssige Röhreninhalt zunächst aus dem Wasserbad destillirt. Dabei ging bis 40° eine leicht bewegliche Flüssigkeit über vom Geruch des Aethyläthers, welche, da sie sauer reagirte, mit Natronlauge gewaschen und danach entwässert nun zwischen 35° und 36° destillirte und alle Eigenschaften des *Aethyläthers* besafs. Der feste, in der Glasröhre verbliebene Rückstand erwies sich als mit etwas Kohle vermischter Schwefel.

Danach wirkt der Schwefel auf Schwefligsäureäther selbst bei 200° nicht ein, es erleidet bei dieser Temperatur vielmehr der Schwefligsäureäther für sich eine Zersetzung in Schwefligsäureanhydrid und Aethyläther.

Dafs der Schwefligsäureäthyläther bei dieser Temperatur sich wirklich in SO_2 und $(C_2H_5)_2O$ zersetzt, wurde durch einen besonderen Versuch nachgewiesen.

5) *Schwefligsäureäthyläther und Schwefeläthyl.*

Was mit dem freien Schwefel nicht gelungen war, konnte möglicherweise mit seiner Aethylverbindung erreicht werden. Beide Flüssigkeiten wurden zu gleichen Mischungsgewichten, nämlich 4,6 g Schwefligsäureäthyläther und 3 g Schwefeläthyl in ein Rohr eingeschlossen und auf 100°, dann auf 150° und da bei dieser Temperatur noch keine Einwirkung zu bemerken war, schliefslich auf 180° erhitzt. Bei dieser Temperatur färbte sich der bis dahin farblos gebliebene Röhreninhalt dunkel und es schied sich Kohle ab. Beim Oeffnen des Rohrs entwich Schwefligsäureanhydrid. Als nach viertägigem Erhitzen keine schweflige Säure mehr gebildet wurde, ward der Röhreninhalt der Destillation unterworfen. Es wurden zwei nahezu constant siedende Producte erhalten. Zwischen 35° und 37° destillirte an seinen andern Eigenschaften leicht erkennbarer Aethyläther und bei 90° unverändertes Schwefeläthyl, dessen Menge gleich der angewandten geblieben war. Bei 180° wirkt also Schwefeläthyl auf Schwefligsäureäther nicht ein, der letztere zersetzt sich dagegen bei dieser Temperatur für sich in SO_2 und $(C_2H_5)_2O$.

6) *Thionylchlorür und Schwefeläthyl.*

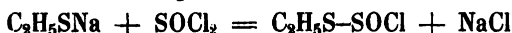
Obwohl dieser Versuch schon von Böttger *) ausge-

*) Vgl. S. 352.

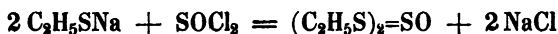
führt worden ist, so habe ich doch, weil er so recht zu zeigen geeignet ist, dafs sich das Thionylchlorid bei seinen Einwirkungen wie $SCl_4 + SO_2$ verhält, nochmals wiederholt. Zu 7,6 g desselben wurden 2 g Schwefeläthyl gefügt, d. h. genau so viel, als nöthig ist, um das ganze Chlor des Thionylchlorids mit dem ganzen Wasserstoff des Schwefeläthyls zu Chlorwasserstoff zu vereinigen. Die Einwirkung begann schon bei gewöhnlicher Temperatur; unter Entwicklung von *Chlorwasserstoff* und *Schwefligsäure*-Gas und geringer Ausscheidung von Schwefel fand eine Bräunung und dann eine Schwärzung der Flüssigkeit statt. Die Reaction wurde im Wasserbad zu Ende geführt. Als Rückstand blieb eine zähe schwarze Masse. Dieselbe wurde im Oelbad erhitzt. Bei 150° gingen etwa zwei Tropfen einer schwefelhaltigen öligen Flüssigkeit über, wahrscheinlich aus Zweifach-Schwefeläthyl bestehend. Der nun im Kölbchen verbliebene Rückstand bestand nur aus einem Gemisch von *Schwefel* und *Kohle*. Die Reaction zwischen Thionylchlorid findet also genau so, wie Böttger angiebt, statt.

7) *Thionylchlorid und Natriummercaptid.*

Nach den Gleichungen :



$$C_2H_5SNa + SOCl_2 = C_2H_5S{-}SOCl + NaCl$$



$$2\,C_2H_5SNa + SOCl_2 = (C_2H_5S)_2{=}SO + 2\,NaCl$$

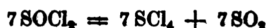
konnte eine Verbindung von Schwefel und Schwefel erwartet werden.

In einem Kölbchen, das mit einem Rückflufskühler verbunden war, wurden der zweiten Gleichung entsprechend 3,9 g reines weifses Natriummercaptid mit 2,8 g Thionylchlorid tropfenweise vermischt. Die Einwirkung ist äufserst heftig. Unter Erwärmen entwickelt sich viel Schwefligsäureanhydrid und Chlorwasserstoff, während eine Verkohlung des Natriummercaptids eintritt. Nach Beendigung der Reaction wurde die

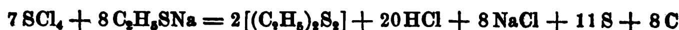
Masse mit reinem wasserfreiem Aethyläther ausgezogen. Derselbe hinterliefs nach dem Abdestilliren eine braue ölige Flüssigkeit, welche bald unter Abscheidung einer braunen zähen Masse farblos wurde. Sie wurde abgegossen und destillirt. Dabei ging sie zwischen 148° und 150°, also beim Siedepunkt des *Zweifach-Schwefeläthyls* über, dessen Eigenschaften und Zusammensetzung sie auch besafs; denn 0,3295 g derselben gaben bei einer Schwefelbestimmung 1,2821 g Baryumsulfat, entsprechend 52,3 pC. Schwefel. Das Zweifach-Schwefeläthyl enthält 53,0 pC. Schwefel. Der nach dem Ausziehen mit Aether verbliebene Rückstand bestand nur aus *Kohle* und *Schwefel.*

Um die heftige Einwirkung des Thionylchlorids zu mildern und die dadurch entstehende starke Erwärmung zu verhüten, welche vielleicht Ursache der eingetretenen Verkohlung sein konnte, wurde ein zweiter Versuch unternommen und das Natriummercaptid sowohl *mit absolutem Aether* übergossen, als auch das Thionylchlorid mit dem gleichen Volumen desselben verdünnt. Die Einwirkung fand nun unter kaum bemerkbarer Erwärmung statt. Der Aether wurde bei möglichst niederer Temperatur aus dem Wasserbad abdestillirt. Anfangs war hierbei keine Veränderung des Kolbeninhaltes zu bemerken, als aber etwa Dreiviertheile des Aethers übergegangen waren, trat eine plötzliche Reaction ein, indem unter Schwärzung sich reichliche Mengen von Salzsäuregas entwickelten. Der kohlige Rückstand wurde nun genau wie beim ersten Versuch behandelt und ergab qualitativ wie quantitativ dieselben Resultate, wie dort.

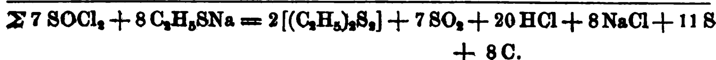
Dies Verhalten des Thionylchlorids zu Natriummercaptid zeigt also, dafs auch hierbei eine *Verbindung von Schwefel und Schwefel nicht* eintritt, sondern die Einwirkung so vor sich geht, als wenn das Thionylchlorid aus $SCl_4 + SO_2$ bestände. Die Umsetzung geschieht nach folgenden Gleichungen:



$$7\,SOCl_2 = 7\,SCl_4 + 7\,SO_2$$



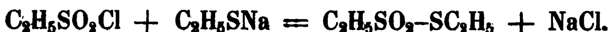
$$7\,SCl_4 + 8\,C_2H_5SNa = 2\,[(C_2H_5)_2S_2] + 20\,HCl + 8\,NaCl + 11\,S + 8\,C$$



$$\Sigma\ 7\,SOCl_2 + 8\,C_2H_5SNa = 2\,[(C_2H_5)_2S_2] + 7\,SO_2 + 20\,HCl + 8\,NaCl + 11\,S + 8\,C.$$

8) *Aethylsulfonchlorid und Natriummercaptid.*

Eine Verbindung von Schwefel mit Schwefel konnte nach folgender Gleichung erwartet werden :



$$C_2H_5SO_2Cl + C_2H_5SNa = C_2H_5SO_2{-}SC_2H_5 + NaCl.$$

Dem entsprechend wurden 5 g Aethylsulfonchlorid mit dem gleichen Volum absoluten Aethers gemischt und zu reinem weifsen, mit absolutem Aether übergossenen Natriummercaptid zugetropft. Es fand eine geringe Erwärmung statt. Es wurde nun das Gefäfs mit dem Rückflufskühler verbunden und auf dem Wasserbad längere Zeit zum Sieden erhitzt. Es fand dabei keine weitere Einwirkung statt. Nun wurde der Aether langsam im Wasserbad abdestillirt, aber auch dabei trat keine Reaction ein. Darauf wurde der mit unverändertem Aethylsulfonchlorid durchtränkte farblose Rückstand mit Aether ausgezogen, zur Vermeidung der Einwirkung von Feuchtigkeit unter einer Glasglocke filtrirt und das Filtrat im Wasserbad vom Aether befreit. Es blieb in der That ganz unverändertes, bei 173° siedendes Sulfonchlorid übrig. Dasselbe wurde nun wieder mit dem Natriummercaptid vereinigt und in einem Destillationsgefäfs im Oelbad langsam einer steigenden Temperatur ausgesetzt. Als dieselbe auf 150° gestiegen war, trat eine Einwirkung ein : unter Entwicklung von *Schwefligsäureanhydrid* und *Chlorwasserstoff* schwärzte sich die Masse und es destillirte langsam eine ziemliche Menge einer schwach gelblich gefärbten Flüssigkeit über, welche sich bei erneuter Rectification als bei 150° siedendes *Zweifach-Schwefeläthyl* erwies. Die Untersuchung des geschwärzten Rückstandes ergab, dafs derselbe aus einem Gemisch von

Natriumchlorid und unverändertem Natriummercaptid neben Kohle bestand.

Also auch bei der Einwirkung von Aethylsulfonchlorid auf Natriummercaptid ist *keine Verbindung des Schwefels mit dem Schwefel* zu erreichen.

9) *Schwefeläthyloxyd und Schwefel.*

Durch Aufnahme von Sauerstoff geht das Schwefeläthyloxyd $(C_2H_5)_2SO$ bekanntlich in Diäthylsulfon $(C_2H_5)_2SOO$ über. Es wurde versucht, ob durch Aufnahme von Schwefel eine analoge Verbindung $(C_2H_5)_2SOS$ zu erzeugen möglich sei.

1,5 g Schwefeläthyloxyd wurden in 6 g Alkohol gelöst und diese Lösung mit 0,5 g Schwefelblumen in ein Rohr eingeschlossen. Es wurde zunächst längere Zeit auf 100°, dann auf 150° und schliefslich auf 180° erhitzt. Bei den angegebenen Temperaturen hatte *keine* Einwirkung statt gefunden, denn nach dem Abgiefsen der erkalteten Lösung vom Schwefel und Abdestilliren des Alkohols blieb das Schwefeläthyloxyd unverändert zurück.

Diese Versuche haben also ergeben :

einmal, dafs eine *Verbindung des Schwefels mit dem Schwefel* durch die Wechselwirkung von Verbindungen, bei welcher eine solche Vereinigung wohl erwartet werden durfte, *nicht vor sich geht*; und

sodann, dafs, in Uebereinstimmung mit den Resultaten, welche Böttger erhalten hat, die *Oxychloride des Schwefels sich mit anderen Schwefelverbindungen derart umsetzen, als wenn in ihnen*, analog wie im Schwefelchlorür, *der Rest* SCl_4 *enthalten wäre.*

Geschlossen den 3. Mai 1884.

Druck von Wilhelm Keller in Giefsen.

Will, Dr. **H.**, Professor in Giefsen, **Tafeln zur qualitativen chemischen Analyse.** Elfte Auflage. 8. cartonnirt. Preis 1 Mk. 60 Pfg.

Johnston, Dr. **George**, **Einleitung in die Konchyliologie oder Grundzüge der Naturgeschichte der Weichthiere.** Herausgegeben und mit einer Vorrede eingeleitet von Dr. H. G. Bronn, akademischem Professor in Heidelberg. Mit 160 Holzschnitten. Royal-8. Preis 4 Mk.

Reynolds, Dr. **J. Emerson**, **Leitfaden der Experimental-Chemie.** Autorisirte deutsche Ausgabe von G. Siebert. Mit vielen Abbildungen. 16. In Callico. I. Theil. Preis 2 Mk. II. Theil. Preis 3 Mk.

Ein namentlich für Anfänger sehr empfehlenswerthes Werkchen, sowohl zum Selbstunterricht als auch zum Unterricht in Schulen sehr geeignet; auf Mediciner und Pharmaceuten ist besondere Rücksicht genommen.

Der Wald. Den Freunden und Pflegern des Waldes geschildert von E. A. Rofsmäfsler. Dritte Auflage. Von M. Willkomm. Mit 17 Kupferstichen, 19 Holzschnitten und 1 Revierkarte. gr. 8. Broschirt 16 Mk. Elegant gebunden mit charakteristischer Goldverzierung 18 Mk.

Die Thiere des Waldes von Brehm und Rofsmäfsler. Erster Band. **Die Wirbelthiere.** Mit 20 Kupferstichen und 71 Holzschnitten. gr. 8. geh. Preis 24 Mk. Elegant gebunden in Leinwand 26 Mk. Zweiter Band. **Die wirbellosen Thiere des Waldes.** Mit 3 Kupferstichen und 97 Holzschn. gr. 8. geh. Preis 14 Mk. Elegant gebunden in Leinw. 16 Mk.

Gefangene Vögel von A. E. Brehm. Ein Hand- und Lehrbuch für Liebhaber und Pfleger einheimischer und fremdländischer Käfigvögel. Erster Theil. Erster Band. **Pfleger und Pfleglinge, Sittiche und Körnerfresser.** Gr. Lex.-Octav. Mit 4 Tafeln. Geheftet 11 Mk. Gebunden 13 Mk. Erster Theil. Zweiter Band. **Weichfresser.** Geh. 13 Mk. Geb. 15 Mk.

Geschichte der Civilisation in England von Henry Thomas Buckle. Deutsch von Arnold Ruge. Sechste rechtmäfsige Ausgabe. 2 Bände. gr. 8. geh. Preis 13 Mk. 50 Pfg.





Hell, C., über eine Methode zur Bestimmung des Moleculargewichts und der Atomigkeit höherer Fettalkohole.

